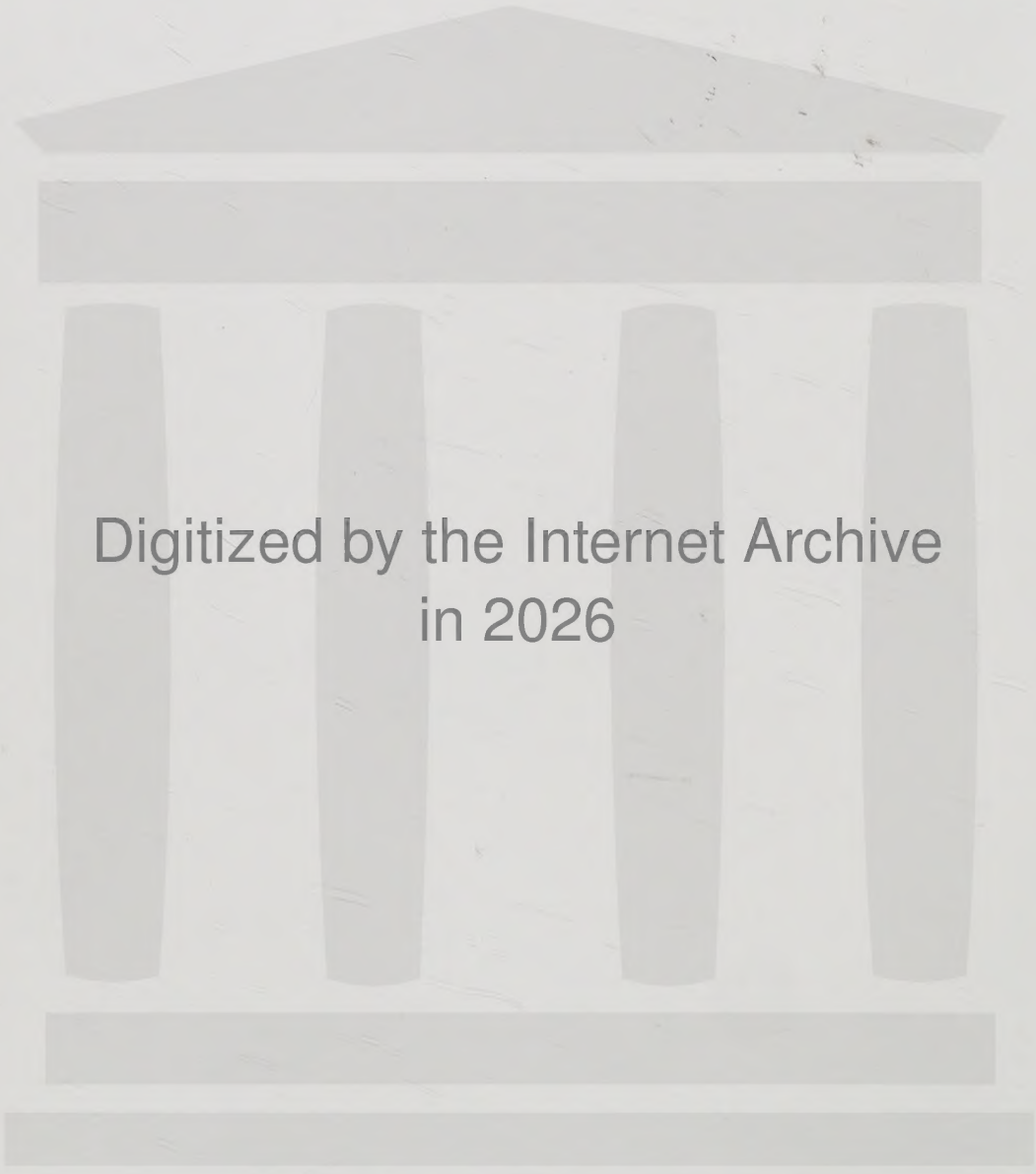
1961

Diss Caen 1961

Jacqueline Raoul


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0027

T H E S E S

Présentées

à la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jacqueline RAOUL

Licenciée ès-Sciences

1ère Thèse - Etude de quelques aryl-5 dithiolethiones substituées en 4 par un groupement hydroxylé ou sulfhydrilé.

2ème Thèse - Etat actuel de la chimie des caténanes.

Soutenues le 24 Juin 1960

JURY - M. N. LOZAC'H, Doyen, Président
M. J. VIALLE, Professeur, Examinateur
M. R. ROMANET, Professeur, Examinateur.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mlle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)

M. CAUCAL Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Professeur

J. VIALLE

A ma famille.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen, sous la direction de M. le Professeur J. VIALLE.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance et mes remerciements pour les conseils qu'il m'a prodigués au cours de cette étude.

Ma gratitude s'adresse à M. le Doyen LOZAC'H qui a bien voulu accepter la présidence de mon jury de thèse et qui m'a aidée de ses conseils.

Je remercie également M. le Professeur ROMANET d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à M. R. SAPORTA, ancien élève de l'Institut de Chimie de Caen, pour les résultats qu'il a bien voulu me communiquer.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades et au personnel des différents services pour l'aide amicale que j'ai trouvée auprès d'eux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE :

Action des polysulfures d'hydrogène sur les aldéhydes aromatiques non saturés
I - Généralités 8
II - Détails expérimentaux particuliers 10

DEUXIEME PARTIE :

Synthèse des méthylthio-4 et des méthoxy-4 dithiole-1,2 thiones-3
I - Généralités 14
II - Détails expérimentaux particuliers 17

TROISIEME PARTIE :

Synthèse d'aryl-5 mercapto-4 et d'aryl-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thiones-3
I - Généralités 30
II - Détails expérimentaux particuliers 32

ANNEXE :

Spectres d'absorption dans l'infra-rouge 45
Conclusion 49

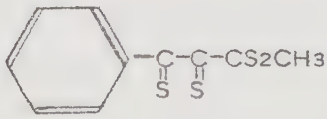
BIBLIOGRAPHIE, INDEX

INTRODUCTION

F. HÖHN et I. BLOCH ont décrit en 1910 une méthode qui permet de préparer assez facilement l'acide dithiobenzoïque et ses dérivés de substitution sur le noyau (13). Elle consiste à faire réagir, en présence de chlorure de zinc ou d'acide chlorhydrique, un aldéhyde aromatique sur une solution benzénique de polysulfures d'hydrogène contenant principalement le disulfure H_2S_2 et le trisulfure H_2S_3. Après entraînement à la vapeur d'eau, on obtient un produit résineux, plastique à chaud, friable à froid, qui, traité à basse température par une solution alcoolique concentrée de potasse, conduit au sel de potassium du dithioacide correspondant. Après filtration, on isole le dithioacide soit à l'état libre, soit sous forme de sel de plomb.

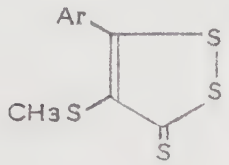
HOHN et BLOCH ont ainsi obtenu l'acide dithiobenzoïque à partir de l'aldéhyde benzoïque, l'acide *o*-hydroxydithiobenzoïque à partir de l'aldéhyde salicylique et l'acide *p*-méthoxydithiobenzoïque à partir de l'aldéhyde anisique.

L'aldéhyde cinnamique soumis à la même réaction ne permet pas de préparer l'acide dithiocinnamique. Par action du sulfate de méthyle sur la solution alcaline rouge foncé qui aurait dû contenir son sel de potassium, HÖHN et BLOCH ont obtenu une petite quantité d'un corps rouge orangé fondant à 98-99°, et dont l'analyse correspond à la formule brute $C_{10}H_8S_4$ différente de celle du dithiocinnamate de méthyle $C_{10}H_{10}S_2$ attendu. Ils proposent de lui donner la formule développée (I) sans la justifier particulièrement.



I

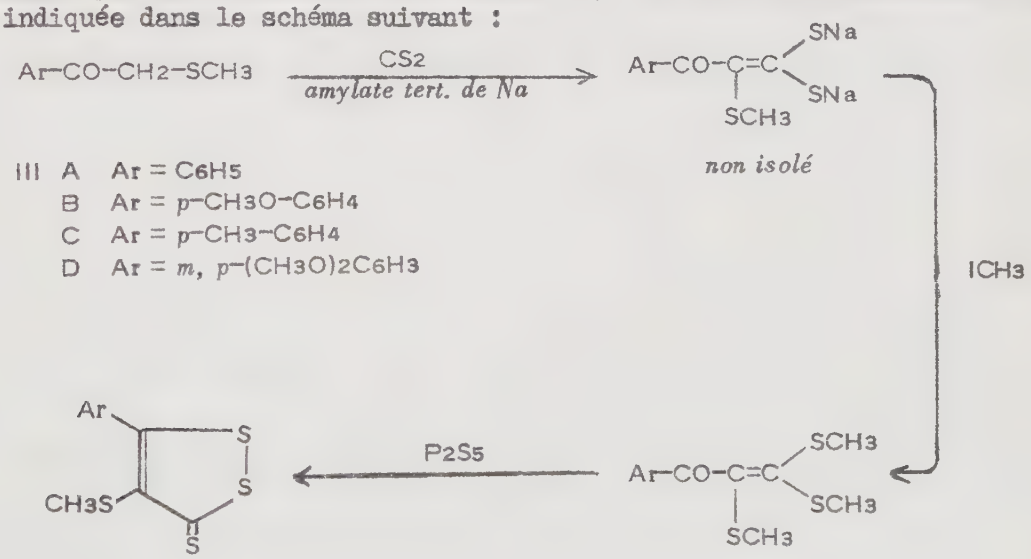
Nous avons repris les expériences de HÖHN et BLOCH et obtenu, avec un faible rendement, le même composé $C_{10}H_8S_4$ (F = 98°). Par fusion avec de la potasse, il conduit à l'acide benzoïque. Si l'on admet que la méthylation s'est effectuée sur un atome de soufre, une formule semi-développée vraisemblable doit s'écrire $C_6H_5(C_3S_3)SCH_3$. Nous avons supposé que le groupe C_3S_3 correspondait au radical bivalent dérivé de la dithiole-1,2 thione-3 et que le composé $C_{10}H_8S_4$ était la méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II, A Ar = C_6H_5).



II A Ar = C6H5
B Ar = *p*-CH3O-C6H4
C Ar = *p*-CH3-C6H4
D Ar = *m*, *p*-(CH3O)2-C6H3

En réalisant la même réaction avec trois autres aldéhydes du type Ar-CH=CH-CHO nous avons obtenu d'une manière analogue, et toujours avec un rendement assez faible, des composés de formule brute $Ar(C_3S_3)SCH_3$ auxquels nous avons attribué provisoirement une structure du type (II). C'est ainsi que II B (Ar = *p*-CH_3O-C_6H_4) a été obtenu à partir de l'aldéhyde *p*-méthoxycinnamique, II C (Ar = *p*-CH_3-C_6H_4) à partir de l'aldéhyde *p*-méthylcinnamique et II D (Ar = *m*, *p*-$(CH_3O)_2$-C_6H_3) à partir de l'aldéhyde diméthoxy-3,4 cinnamique.

Pour vérifier que ces quatre composés avaient bien une structure d'aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3, nous avons réalisé leur synthèse à partir de cétones du type Ar-CO-CH_2-SCH_3, en utilisant une méthode décrite récemment par A. THUILLIER et J. VIALLE (34). La suite des réactions utilisées est indiquée dans le schéma suivant :



III A Ar = C6H5
B Ar = *p*-CH3O-C6H4
C Ar = *p*-CH3-C6H4
D Ar = *m*, *p*-(CH3O)2C6H3

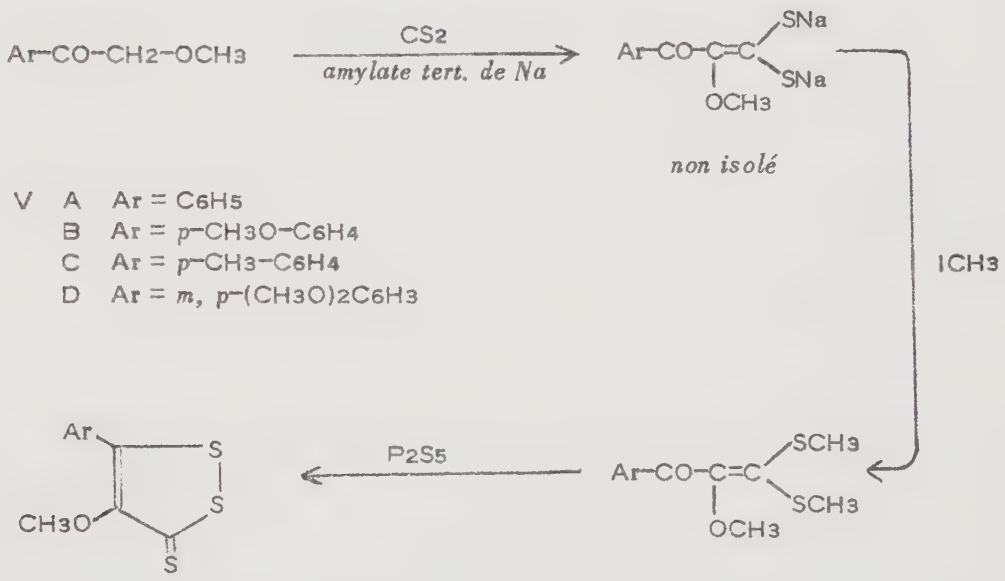
II A F = 98-99°
B F = 90°
C F = 90-92°
D F = 115-116°

IV A F = 59°
B F = 71°
C $Eb_{0,1}$ = 150-152°
D F = 71°

Le produit de départ est une méthylthio-2 acétophénone (III) convenablement substituée sur le noyau. Par condensation du sulfure de carbone sur cette cétone en présence d'amylate tertiaire de sodium, on obtient le dérivé sodé de l'aryl-1 dimercapto-3,3 méthylthio-2 propène-2 one-1 correspondante, qui, traité par l'iodure de méthyle, conduit à l'aryl-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1 (IV). Par action du pentasulfure de phosphore sur cette dernière on obtient une aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3.

Le composé préparé par cette méthode à partir de la cétone $Ar-CO-CH_2-SCH_3$ est identique au composé(II) obtenu à partir de l'aldéhyde $Ar-CH=CH-CHO$, ce qui justifie la structure attribuée à ce dernier.

La même suite de réactions peut être utilisée pour préparer les aryl-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thiones-3 (VII) à partir des méthoxy-2 acétophénones (V).



V A Ar = C_6H_5
B Ar = *p*-$CH_3O-C_6H_4$
C Ar = *p*-$CH_3-C_6H_4$
D Ar = *m, p*-$(CH_3O)_2C_6H_3$

VII A F = 76°
B F = 75°
C F = 100-101°
D F = 106-107°

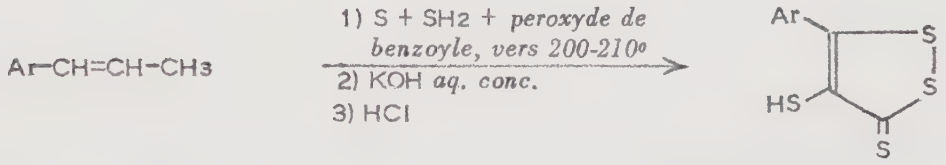
VI A F = 50°
B F = 31-32°
C F = 54°
D F = 69°

Nous l'avons utilisée pour préparer quatre méthoxydithiolethiones :

- la méthoxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, A).
- la méthoxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, B).
- la méthoxy-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, C).
- la (diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thione-3 (VII, D).

La préparation des aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thiones-3 nous a permis, non seulement de déterminer la structure du composé isolé par HÖHN et BLOCH mais aussi de confirmer celle d'un produit secondaire isolé après sulfuration de l'anéthole, et dont la présence nous avait été signalée par N. LOZAC'H et R. SAPORTA. Ce composé de formule $C_{10}H_8OS_4$, donne un sel de potassium, et nous avons pu par méthylation, passer à la (méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3. Il s'agit donc de la mercapto-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

Cette formation de mercapto-4 dithiole-1,2 thione-3 par action du soufre sur un carbure éthylénique semble générale. Nous l'avons observée avec trois autres aryl-1 propènes-1 (VIII) qui nous ont conduite aux aryl-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thiones-3 correspondantes (IX).



VIII A Ar = C_6H_5
B Ar = *p*-CH_3O-C_6H_4
C Ar = *p*-CH_3-C_6H_4
D Ar = *m*, *p*-$(CH_3O)_2C_6H_3$

IX A F = 123-124°
B F = 114-115°
C F = 148-152°
D F = 150°

La mise au point des conditions de sulfuration a été faite sur l'anéthole (VIII, B) ((méthoxy-4 phényl)-1 propène-1).

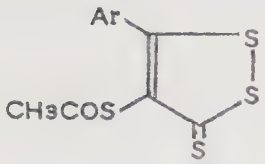
La réaction peut être faite par le soufre seul, à 200-210°. Le rendement en mercapto-4 dithiolethione (IX) est alors de 1 % environ. Il est nettement amélioré (5 à 6 %) en opérant en atmosphère d'hydrogène sulfuré et en présence de traces de peroxyde de benzoyle. La réaction semble donc procéder par radicaux libres.

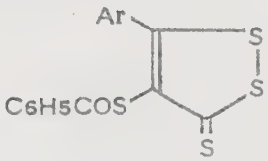
Un essai de sulfuration de l'anéthole par un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore n'a pas permis d'isoler le produit cherché. Nous avons par la suite vérifié que la mercapto-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 était détruite par un traitement à chaud dans le xylène par le pentasulfure de phosphore.

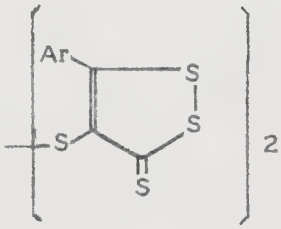
Par méthylation des mercapto-4 dithiolethiones (IX) on passe aisément aux méthylthio-4 dithiolethiones (II) ce qui confirme leur structure.

Nous avons également préparé les acétylthio-4 dithiolethiones (X) ainsi que les benzoylthio-4 dithiolethiones (XI).

Par oxydation, les mercapto-4 dithiolethiones (IX) conduisent aux disulfures (XII).





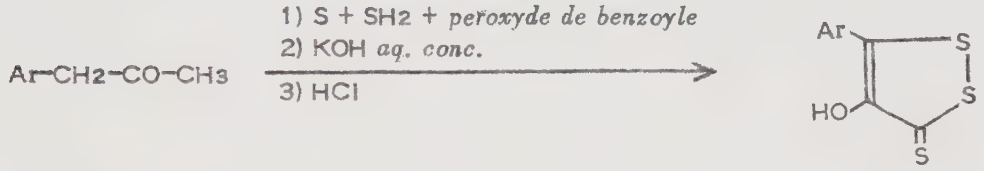


X A F = 110-111°
B F = 119-120°
C F = 128-129°
D F = 152°

XI A F = 147-148°
B F = 115-116°
C F = 171-173°
D F = 75°

XII A F = 223-225°
B F = 152-153°
C F = 163-167°
D F = 100°

La méthode de sulfuration précédente peut être appliquée aux aryl-1 propanones -2 (XIII). Elle conduit aux aryl-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thiones-3 (XIV). La température optimum de sulfuration est un peu plus élevée (210-230°).



XIII A Ar = C_6H_5
B Ar = *p*-CH_3O-C_6H_4
C Ar = *p*-CH_3-C_6H_4
D Ar = *m*, *p*-$(CH_3O)_2$-C_6H_3

XIV A F = 111°
B F = 113-114°
C F = 101°
D F = 141°

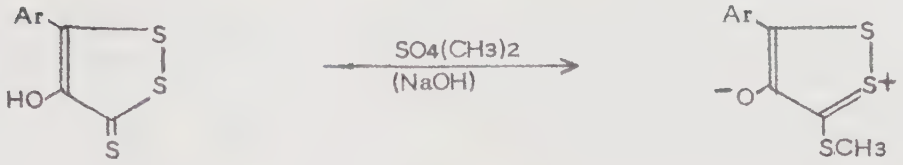
Nous avons ainsi obtenu :

- l'hydroxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XIV, A).
- l'hydroxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XIV, B).
- l'hydroxy-4 *p*-tolyl -5 dithiole-1,2 thione-3 (XIV, C).
- la(diméthoxy-3,4 phényl)-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thione-3 (XIV, D).

Nous nous attendions à retrouver les méthoxy-4 dithiolethiones (VII) par méthylation des hydroxy-4 dithiolethiones (XIV). Par action du sulfate de

méthyle sur une solution alcaline de l'hydroxy-4 dithiolethione (XIV) nous avons en fait obtenu un isomère du dérivé méthoxylé (VII) attendu.

Nous pensons que la méthylation se fait sur le soufre, et qu'elle conduit à un dérivé mésoionique du type (XV) :

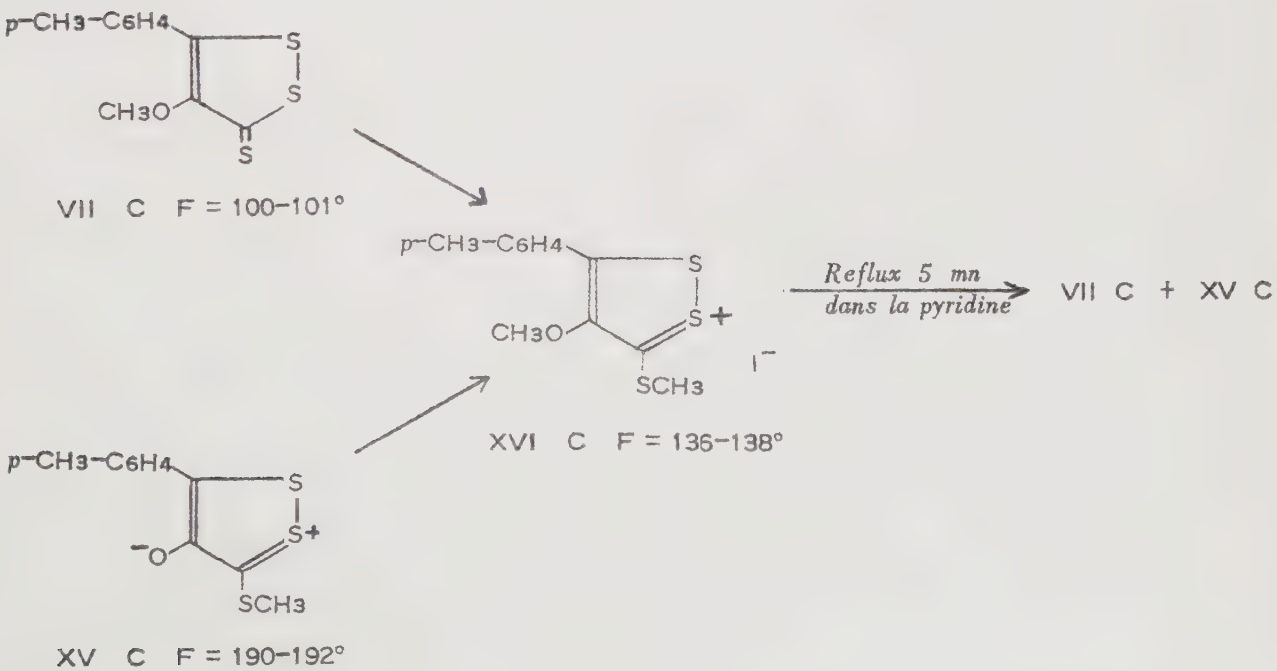


XIV A Ar = C_6H_5
B Ar = *p*-CH_3O-C_6H_4
C Ar = *p*-CH_3-C_6H_4
D Ar = *m*, *p*-$(CH_3O)_2C_6H_3$

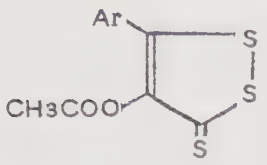
XV A F = 170°
B F = 191-193°
C F = 190-192°
D F = 185-187°

Cette structure est en accord avec la valeur élevée du point de fusion des composés (XV).

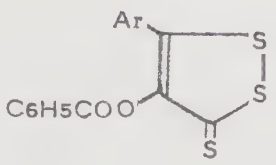
Par action de l'iodure de méthyle, la méthoxy-4 *p*-tolyl-5 dithiolethione (VII C) et son isomère (XV C) donnent le même iodure de dithiolylium (XVI C). Par déméthylation en présence de pyridine (21) ce dernier conduit à un mélange en quantités à peu près égales de (VII C) et de (XV C).



L'acétylation et la benzoylation des hydroxy-4 dithiolethiones (XIV) semble se faire normalement sur l'oxygène. Les dérivés acétylés (XVII) et benzoylés (XVIII) ont un point de fusion normal, et leur spectre infra-rouge est en accord avec la présence d'une fonction ester.



XVII A F = 133°
B F = 131°
C F = 118-119°
D F = 145-146°



XVIII A F = 171°
B F = 141°
C F = 131-132°
D F = 130°

L'exposé qui suit comporte 3 parties :

1) Action des polysulfures d'hydrogène sur les aldéhydes aromatiques non saturés.

2) Synthèse de méthylthio-4 et de méthoxy-4 dithiolethiones.

3) Préparation de mercapto-4 et d'hydroxy-4 dithiolethiones.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au microscope de KOFLER. L'éther de pétrole utilisé pour les cristallisations et les chromatographies est une coupe distillant entre 40 et 60°. L'alumine acide utilisée pour certaines chromatographies est de l'alumine activée "Prolabo" traitée par de l'acide chlorhydrique 5 N, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée pendant plusieurs heures à l'étuve à 120°.

PREMIERE PARTIE

ACTION DES POLYSULFURES D'HYDROGENE SUR LES ALDEHYDES AROMATIQUES NON SATURES

I - GENERALITES.

Polysulfure d'hydrogène brut (H_2Sx).

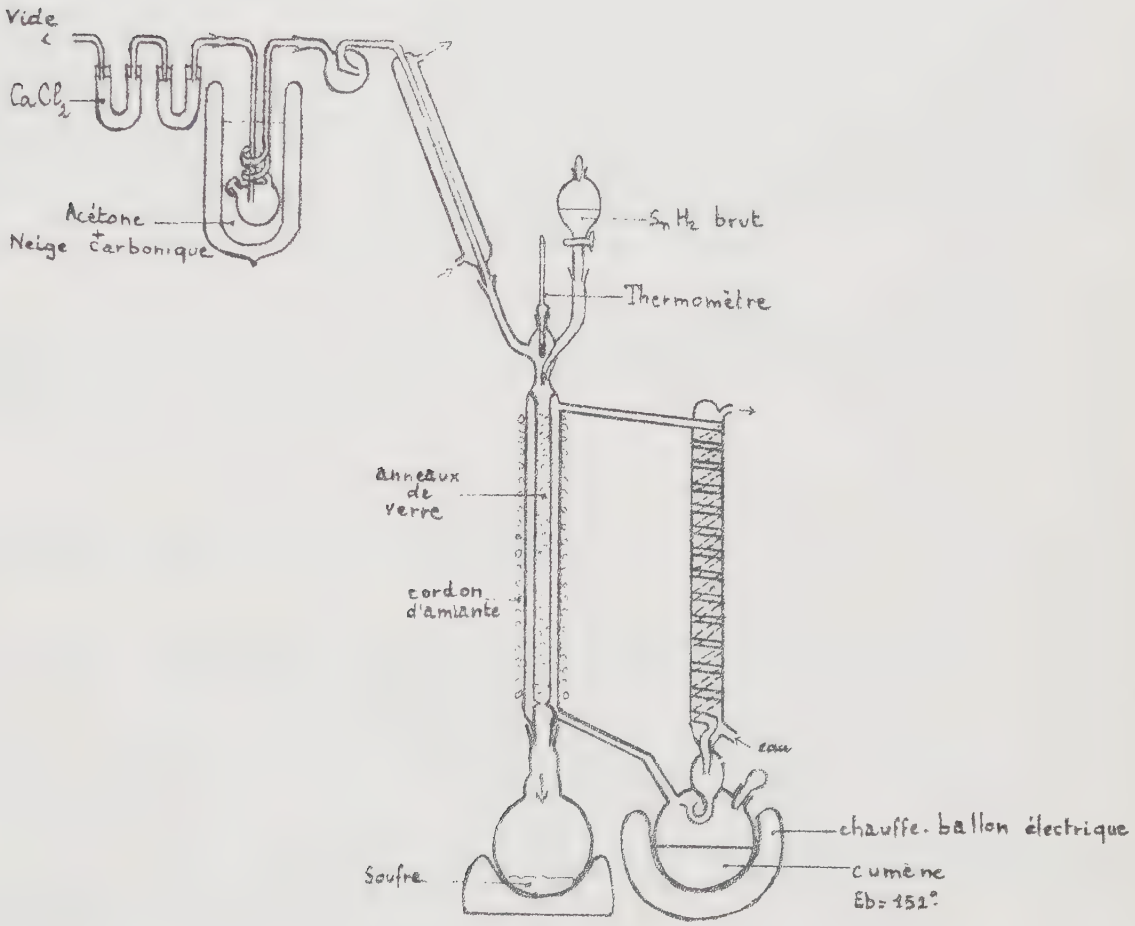
Au cours des réactions décrites dans cette première partie, nous avons utilisé un mélange de polysulfures d'hydrogène H_2Sx contenant principalement du disulfure H_2S_2 et du trisulfure H_2S_3 préparé d'après I. BLOCH et F. HÖHN (2) et J.H. WALTON et L.B. PARSONS (38).

Pour l'obtenir on chauffe au bain-marie, à l'abri de l'air, pendant 3 h environ, un mélange de 100 g de monosulfure de sodium cristallisé Na_2S, 9 H_2O et de 18 g de soufre. Le persulfure de sodium ainsi obtenu est refroidi, puis ajouté peu à peu à un mélange de 200 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 200 g de glace pilée, en maintenant la température du milieu réactionnel au voisinage de - 10°. On agite très lentement, en introduisant le persulfure de sodium au-dessous de la surface libre du liquide, afin de réduire au minimum la décomposition du polysulfure d'hydrogène formé. La solution chlorhydrique devient blanc laiteux, et laisse déposer une huile jaune ainsi que, en raison de la forte acidité du milieu, du chlorure de sodium. Après avoir dilué abondamment avec de l'eau afin de dissoudre ce dernier, on décante le liquide épais qui s'est séparé. On le lave à l'eau distillée, le sèche sur anhydride phosphorique, puis le sépare par centrifugation.

On obtient ainsi 15 à 18 g de polysulfure d'hydrogène brut contenant principalement le disulfure H_2S_2 et le trisulfure H_2S_3. Ses constituants se décomposent au contact du verre, sauf lorsque ce dernier a été au préalable traité par un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

On peut en séparer assez facilement le disulfure H_2S_2 en le soumettant à un cracking (p = 20 mn Hg) dans un appareil décrit par F. FEHER et M. BAUDLER (7). Ces auteurs ont montré que sous l'action de la chaleur le trisulfure H_2S_3 se transformait en disulfure :

$$H_2S_3 \longrightarrow H_2S_2 + S$$



A partir de 20 g de polysulfure brut, on obtient ainsi environ 4 g de disulfure pur.

Eb = 74-75°.

Au début de cette étude, nous avons utilisé le disulfure d'hydrogène préparé par cette méthode. Par la suite, nous avons utilisé le polysulfure brut qui convient parfaitement pour les réactions décrites.

Mode opératoire I.

Réaction du persulfure d'hydrogène et des aldéhydes aromatiques non saturés, méthylation d'après F. HÖHN et I. BLOCH (13).

On prépare une solution de 31 g (18 cm^3) de persulfure d'hydrogène brut dans 50 cm^3 de benzène sec. Après l'avoir refroidie vers - 5°, on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, puis on ajoute lentement l'aldéhyde (10 g environ) en maintenant la température vers - 5° ; chaque addition d'aldéhyde provoque généralement un rougissement du liquide et une élévation de température. Après la fin de l'addition, on continue à faire passer le courant de gaz chlorhydrique sec pendant 1/2 heure. Le mélange devenu jaune orangé est laissé au repos pendant une nuit au réfrigérateur, puis le benzène est entraîné à la vapeur d'eau ; il reste dans le ballon une résine jaune, plastique à chaud, friable à froid. On l'attaque à froid (0°) par une solution concentrée de potasse alcoolique. Le liquide rouge foncé obtenu est filtré puis dilué avec environ deux fois son volume d'eau. On lui ajoute goutte à goutte, et en agitant, du sulfate de méthyle jusqu'à décoloration. On maintient ensuite l'agitation pendant 3 h, puis on extrait à l'éther le précipité huileux épais qui s'est formé. La solution éthérée est lavée avec une solution de soude à 2 % puis à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et concentrée.

L'huile rouge-brun foncé restant dans le ballon est chromatographiée sur alumine dans l'éther de pétrole. On recueille l'aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3 dans les fractions médianes de la chromatographie, puis on la purifie par cristallisations.

II - DETAILS EXPERIMENTAUX PARTICULIERS.

1 - METHYLTHIO-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (II, A).

1.1 - Aldéhyde cinnamique.

Produit commercial. Eb_{15} = 126-128°.

1.2 - Réaction avec le persulfure d'hydrogène, attaque alcaline, méthylation. (Mode opératoire I).

On condense 31 g (18 cm^3) de polysulfure d'hydrogène sec et 9 g d'aldéhyde cinnamique. Après entraînement à la vapeur d'eau, on isole 37 g de résine jaune, qui sont attaqués par la potasse alcoolique concentrée puis méthylés par le sulfate de méthyle. Le produit brut rouge foncé isolé après méthylation est extrait plusieurs fois à l'éther de pétrole chaud, le résidu est dissous dans le minimum de benzène.

Ces deux solutions sont chromatographiées séparément sur des colonnes d'alumine préparées dans l'éther de pétrole. On élue à l'éther de pétrole. Les fractions médianes de ces 2 opérations donnent par évaporation du solvant des cristaux rouge orangé fondant vers 95°. On les cristallise dans le méthanol.

On isole ainsi environ 500 mg d'aiguilles rouge orangé fondant à 98-99°.

Analyse : $C_{10}H_8S_4$: Calc. % : C 46,84 H 3,14
Tr. : 46,88 3,07.

Fusion alcaline de (II, A).

On chauffe 200 mg du composé précédent et 2 g environ de potasse en pastilles dans un creuset de platine jusqu'à fusion. Après refroidissement, on obtient un solide blanchâtre qui est dissous dans l'eau. On filtre, puis acidifie par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther le faible précipité blanc formé. L'extrait éthéré est lavé à l'eau salée, puis séché. Après évaporation de l'éther, on obtient des cristaux brillants, incolores, d'acide benzoïque. F = 122° (Sublimation vers 100°).

2 - (METHOXY-4 PHENYL)-5 METHYLTHIO-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (II, B).

2.1 - Aldéhyde *p*-méthoxycinnamique.

Préparé d'après A. HOREAU (14) : Eb_{13} = 166-171°. F = 57-59°. Rdt = 8,4 %.

2.2 - Réaction avec le polysulfure d'hydrogène, attaque alcaline, méthylation. (Mode opératoire I).

A partir de 10 g d'aldéhyde *p*-méthoxycinnamique et de 30 g de persulfure d'hydrogène, on obtient après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole (éluant : éther de pétrole), environ 2 g de (méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3. On la cristallise successivement dans l'éther de pétrole et dans le méthanol.

Cristaux rouge orangé. F = 90-91°.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_4$: Calc. % : C 46,12 H 3,52
Tr. : 46,21 3,45.

Fusion alcaline de (II, B).

On opère comme pour la méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. On obtient des cristaux blancs d'acide *p*-hydroxybenzoïque. F = 213° (la littérature indique F = 214°).

Oxydation de (II, B) par le permanganate de potassium en milieu acide.

On dissout 65 mg de (méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3 dans quelques gouttes d'acétone. On oxyde ce mélange en lui ajoutant goutte à goutte et simultanément une solution de permanganate dans l'acétone et de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à persistance de la coloration violette. On évapore alors la majeure partie de l'acétone puis on extrait à l'éther. Par évaporation de la phase éthérée, préalablement lavée à l'eau puis séchée, on obtient des cristaux blancs d'acide anisique. F = 181-183° se subliment à partir de 120° (la littérature indique F = 182°).

3 - METHYLTHIO-4 *p*-TOLYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (II, C).

3.1 - Aldéhyde *p*-méthylcinnamique.

Préparé d'après M. SCHOLTZ et A. WIEDEMANN (27) par condensation d'acétaldéhyde fraîchement distillé et d'aldéhyde *p*-toluique, en milieu alcalin.

Cristaux blancs. F = 41,5°. Eb_{20} = 154-158°. Rdt = 12 %.

3.2 - Réaction avec le persulfure d'hydrogène, attaque alcaline, méthylation. (Mode opératoire I).

La réaction avec le persulfure d'hydrogène est faite sur 3 g d'aldéhyde *p*-méthylcinnamique.

Contrairement à ce qui se passe dans les cas précédents, on ne note pas d'élévation de température ni de rougissement du milieu réactionnel après chaque addition d'aldéhyde. Après entraînement du benzène à la vapeur d'eau, on obtient 22 g d'une résine jaune qui durcit peu en refroidissant. Elle devient friable à température voisine de - 20°. L'attaque alcaline est conduite à 0-5° ; elle ne semble pas se faire vers - 5°. Après repos d'une nuit au réfrigérateur, le mélange devenu rouge foncé est filtré sur verre fritté. On élimine 11,5 g de résidu solide. Le produit brut résultant de la méthylation est purifié par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole (éluant : éther de pétrole). Les fractions médianes laissent déposer des cristaux rouges que l'on cristallise dans l'alcool méthylique puis dans l'éther de pétrole.

F = 88°. Rdt = 400 mg

Analyse : $C_{11}H_{10}S_4$: Calc. % : C 48,85 H 3,73
Tr. : 48,92 3,62.

4 - (DIMETHOXY-3,4 PHENYL)-5 METHYLTHIO-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (II, D).

4.1 - Aldéhyde diméthoxy-3,4 cinnamique.

Ce composé est préparé par condensation de l'acétaldéhyde et de l'aldéhyde vératrique en milieu alcalin.

4.11 - Aldéhyde vératrique (diméthoxy-3,4 benzaldéhyde).

Obtenu par méthylation de la vanilline (hydroxy-4 méthoxy-3 benzaldéhyde) par le sulfate de méthyle (37).

F = 43-44°. Rdt quantitatif.

4.12 - Condensation avec l'acétaldéhyde d'après BOHRINGER et SOHNE (3).

On prépare un mélange de 166 g (1 mole) d'aldéhyde vératrique, 200 cm^3 d'alcool à 95% et 52 g d'acétaldéhyde (léger excès) fraîchement distillé. Après l'avoir refroidi à 0°, on lui ajoute en 20 mn environ, 400 cm^3 d'une solution aqueuse de soude à 20 %. La réaction est exothermique et on doit maintenir la température en-dessous de 10°. On agite encore 45 minutes après la fin de l'addition de la solution de soude, puis on dilue avec de l'eau. Le mélange réactionnel est extrait plusieurs fois avec de l'éther, l'extrait éthéré lavé successivement à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau, puis séché sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient un liquide sirupeux orangé. On le distille sous vide de 2 à 3 mm de mercure. On obtient en tête un peu d'aldéhyde vératrique (Eb_{2-3} = 140-160°), puis on sépare un liquide huileux jaune (Eb_{2-3} = 160-180°) qui est l'aldéhyde diméthoxy-3,4 cinnamique. Par cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux jaune pâle.
F = 81-82°. Rdt = 10 %.

4.2 - Réaction avec le persulfure d'hydrogène, attaque alcaline, méthylation. (Mode opératoire I).

La condensation est conduite à partir de 14 g d'aldéhyde diméthoxy-cinnamique.

La résine jaune intermédiaire pèse 60 g. Après l'attaque alcaline, il reste 12,5 g de résidu. Le produit résultant de la méthylation est dissous dans le minimum de benzène puis chromatographié sur alumine dans l'éther de pétrole. On élue par l'éther de pétrole, puis par un mélange éther de pétrole-benzène, enfin par le benzène pur.

Les fractions médianes laissent déposer des cristaux orangés, qui, après cristallisation dans le méthanol, fondent à 115°. Rdt = 1,2 g.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_2S_4$	:	Calc. % :	C 45,53	H 3,82
		Tr. :	45,83	3,81.

* *

*

DEUXIEME PARTIE

SYNTHESE DES METHYLTHIO-4 ET DES METHOXY-4 DITHIOLE-1,2 THIONES-3 (II) et (VII).

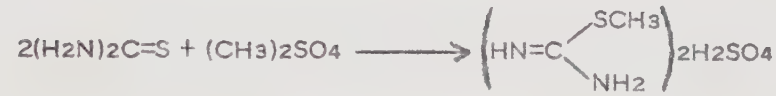
I - GENERALITES.

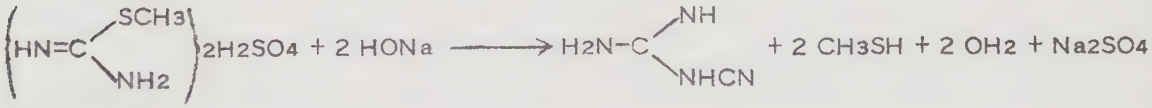
Les aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thiones-3 (II) ont été préparées à partir des méthylthio-2 acétophénones $Ar-CO-CH_2-SCH_3$ (III) obtenues par condensation du dérivé sodé du méthylmercaptan sur les acétophénones halogénées en 2.

Les aryl-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thiones (III) ont été préparées en partant des méthoxy-2 acétophénones $Ar-CO-CH_2-OCH_3$ (V). Ces dernières sont généralement obtenues par réaction d'un organomagnésien et du méthoxyacétonitrile.

Méthylmercaptan d'après W. WINDUS et P.R. SHILDNECK (40).

On prépare le sulfate de S-méthylisothiourée par action du sulfate de méthyle sur la thiourée (28), puis on l'hydrolyse par la soude.





Le méthylmercaptan formé est recueilli dans une solution de méthylate de sodium, après passage dans une solution diluée d'acide sulfurique, et séchage sur une colonne de chlorure de calcium.

Acétophénones halogénées en 2.

Nous avons obtenu facilement la bromo-2 acétophénone, par action du brôme sur l'acétophénone en présence de chlorure d'aluminium. Par contre, pour les autres acétophénones utilisées, les rendements obtenus en appliquant cette méthode ne sont pas satisfaisants et nous avons préféré les obtenir par condensation du chlorure de chloracétyle sur un hydrocarbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium.

Chlorure de chloracétyle (19).

On le prépare en chauffant à reflux, à l'abri de l'humidité, de l'acide monochloracétique et du chlorure de thionyle, pendant une journée. Après repos d'une nuit et distillation, on obtient une huile jaune clair.

Eb = 105-107°. Rdt = 57 %.

Mode opératoire II.

Méthylthio-2 acétophénones.

On dissout l'acétophénone halogénée en 2 dans l'alcool méthylique, puis on lui ajoute goutte à goutte une solution de dérivé sodé du méthylmercaptan dans le même solvant. On utilise un léger excès de dérivé sodé par rapport à la quantité calculée. La réaction exothermique est immédiate et l'halogénure de sodium précipite. On termine par chauffage à reflux pendant une heure. Après repos de quelques heures, l'alcool est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dilué à l'eau glacée, puis extrait à l'éther. On lave la phase éthérée avec une solution diluée de soude puis à l'eau et la sèche sur sulfate de sodium. La méthylthio-2 acétophénone est enfin isolée par rectification.

Méthoxyacétonitrile (26).

Les réactions utilisées sont les suivantes :

$$Na{-}CN + CH_2O + H_2O \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CN + HONa$$

$$HO{-}CH_2{-}CN + HONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow CH_3O{-}CH_2{-}CN + SO_4NaCH_3 + H_2O$$

On ajoute très lentement la quantité calculée de paraformaldéhyde, à une solution aqueuse de cyanure de sodium, en maintenant la température en-dessous de 20°. On refroidit ensuite le mélange à 10°, et, après avoir retiré le mélange refrigérant on verse une petite quantité de sulfate de méthyle, pour amorcer la réaction de méthylation. La température remonte ; lorsqu'elle atteint 20° on refroidit de nouveau et on continue l'addition

du sulfate de méthyle à température inférieure à 15°. On décante la couche huileuse qui se sépare, la sèche sur sulfate de sodium, puis on isole le méthoxyacétonitrile par distillation.

Liquide incolore. Eb = 118-122°. Rdt = 50 %.

Mode opératoire III.

Méthoxy-2 acétophénones (V).

On ajoute lentement une solution de méthoxyacétonitrile dans l'éther sec à une solution bien refroidie de bromure d'arylmagnésium dans l'éther. On utilise un léger excès de nitrile par rapport à la quantité théoriquement nécessaire. Une poudre blanche se sépare. On la recueille sur filtre et la décompose par une solution aqueuse glacée d'acide sulfurique au tiers. Après extraction à l'éther, lavage et séchage selon les procédés habituels, on isole la méthoxy-2 acétophénone par distillation.

Mode opératoire IV.

Condensation du sulfure de carbone sur les méthylthio-2 acétophénones ou les méthoxy-2 acétophénones, méthylation directe du produit de condensation.

La réaction est effectuée dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur vibrant, d'une ampoule à brôme, et d'un réfrigérant à reflux protégé par un tube à chlorure de calcium. On introduit dans le ballon une solution benzénique d'amylate tertiaire de sodium (1 mol.g d'amylate en solution 2N environ). On lui ajoute peu à peu en maintenant sa température à 0°, une solution benzénique d'acétophénone substituée (III ou V , 1/2 mol.g) et de sulfure de carbone (1/2 mol.g). La solution devient rouge et forme rapidement un gel. Lorsque l'addition est terminée, on laisse le mélange au repos pendant une heure à la température du laboratoire. La méthylation du dérivé sodé formé est faite par l'iodure de méthyle (1 mol.g) en solution dans le benzène. Pendant l'addition de ce mélange on observe un léger échauffement, un changement rapide de coloration de la masse réactionnelle rouge qui devient jaune, et la précipitation d'iodure de méthyle. L'agitation est maintenue pendant une heure à la température ordinaire. La tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1 (IV) ou la méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 (VI) est isolée à l'état brut par les procédés habituels, on l'obtient sous forme d'une huile épaisse qui est ensuite chromatographiée.

Mode opératoire V.

Aryl-5 méthylthio-4 et aryl-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thiones-3.

On dissout 2 grammes de propénone (III) ou (V) dans 100 cm^3 de xylène sec contenant 6 grammes de pentasulfure de phosphore en suspension.

Ce mélange est porté à l'ébullition en 10 mn, et chauffé à reflux pendant 5 minutes (un chauffage prolongé diminue le rendement). Après refroidissement on décante la solution xylénique foncée obtenue, et la dilue avec son volume d'éther. Il se forme un léger précipité, que l'on filtre. Le filtrat est lavé avec une solution de soude à 2 %, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité et enfin séché. La dithiolethione ainsi préparée est isolée par élimination des solvants sous vide et chromatographie du résidu sur alumine dans l'éther de pétrole.

II - DETAILS EXPERIMENTAUX PARTICULIERS.

1 - METHYLTHIO-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

1.1 - Bromo-2 acétophénone.

Elle est obtenue d'après (5) par action du brôme sur l'acétophénone dans l'éther anhydre en présence de chlorure d'aluminium.

Cristaux blanc jaunâtre, lacrymogènes. F = 50°. Rdt = 95 %.

1.2 - Méthylthio-2 acétophénone (III, A) (24).

Ce composé est obtenu selon le mode opératoire II. C'est un liquide incolore.

$Eb_{0,2}$ = 92-96°. Rdt = 38 %.

1.3 - Tris(méthylthio)-2,3,3 phényl-1 propène-2 one-1 (IV, A).

Cette cétone est préparée par condensation du sulfure de carbone et de la méthylthio-2 acétophénone en présence d'amylate tertiaire de sodium, puis par méthylation directe du sel de sodium obtenu, selon le mode opératoire IV. Elle est purifiée par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi des cristaux jaune clair, que l'on cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther, puis dans le méthanol.

F = 59°. Rdt = 70 %.

Analyse : $C_{12}H_{14}OS_3$	:	Calc. % :	C 53,29	H 5,22
		Tr. :	53,29	5,07.

Au début de ce travail, nous avons essayé d'isoler la dimercapto-3,3 méthylthio-2 phényl-1 propène-2 one-1. Pour cela on extrait son dérivé sodé à l'eau et on l'hydrolyse par de l'acide sulfurique glacé à 1 % en présence d'éther, en agitant continuellement pour extraire la cétone dès qu'elle est

libérée. On obtient ainsi un solide cristallisé blanc. C'est de l'acide benzoïque qui résulte de la décomposition de la dimercaptopropénone attendue.

F = 120°.

Analyse : $C_7H_6O_2$: Calc. % : C 68,84 H 4,95
Tr. : 68,60 4,81.

C'est à la suite de cet échec que nous avons utilisé le mode opératoire II dans lequel on effectue la méthylation immédiatement après la condensation du sulfure de carbone, sans isoler le composé intermédiaire.

1.4 - Méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II, A).

(Mode opératoire V).

Par chromatographie du mélange brut obtenu on isole en tête des cristaux orangés de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 - identifiée par son spectre infra-rouge et son point de fusion - puis, après une fraction intermédiaire qui est un mélange, des aiguilles rouges de méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. La fraction médiane et la fraction finale sont chromatographiées une nouvelle fois. On isole ainsi 600 mg de méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Aiguilles rouges. F = 98-99°. Rdt = 45 %.

Analyse : $C_{10}H_8S_4$: Calc. % : C 46,84 H 3,14
Tr. : 46,77 3,07.

Le spectre infra-rouge de ce composé est identique à celui du produit obtenu par condensation du persulfure d'hydrogène sur l'aldéhyde cinnamique, puis méthylation.

2 - (METHOXY-4 PHENYL)-5 METHYLTHIO-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

2.1 - Chloro-2 méthoxy-4' acétophénone.

Cette cétone est préparée par condensation du chlorure de chloracétyle et de l'anisole en présence de chlorure d'aluminium (39).

On ajoute, en 30 minutes environ, 38 g (0,28 mol.g) de chlorure d'aluminium à un mélange fortement agité de 30 g (0,28 mol.g) d'anisole et de 36 g (0,32 mol.g) de chlorure de chloracétyle en solution dans 60 cm^3 de sulfure de carbone. La température est maintenue aux environs de 10° pendant la durée de l'addition du chlorure d'aluminium et pendant la demi-heure qui suit. On chauffe ensuite à reflux pendant 1 heure et maintient l'agitation à la température ordinaire pendant 4 heures. On décante alors le solvant, puis on hydrolyse le résidu par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique.

Le précipité obtenu est filtré et lavé à l'éther, dans lequel la cétone chlorée est insoluble, pour éliminer l'anisole qui n'a pas réagi. On cristallise enfin dans l'alcool éthylique.

F = 96-99°. Rdt = 80 %.

2.2 - Méthoxy-4' méthylthio-2 acétophénone (III, B). (Mode opératoire II).

Ce composé est obtenu par action du dérivé sodé du méthylmercaptan sur la cétone chlorée précédente.

F = 33° (24). Rdt = 72 %.

2.3 - (Méthoxy-4 phényl)-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1. (IV, B). (Mode opératoire IV).

Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, et cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux jaune pâle.

F = 71°. Rdt = 66 %.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_2S_3$: Calc. % : C 51,96 H 5,37
Tr. : 51,92 5,23.

2.4 - (Méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3. (II, B), (Mode opératoire V).

Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, et cristallisation dans le méthanol, on obtient des aiguilles oranges.

F = 90°. Rdt = 39 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_4$: Calc. % : C 46,12 H 3,52
Tr. : 46,23 3,53.

Le spectre infra-rouge de ce composé est identique à celui du produit préparé par condensation du persulfure d'hydrogène sur l'aldéhyde *p*-méthoxy-cinnamique.

3 - METHYLTHIO-4 *p*-TOLYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

3.1 - Chloro-2 méthyl-4' acétophénone.

On prépare cette cétone d'après (4) par action du chlorure de chloracétyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium. La condensation se fait d'abord à la température ordinaire puis au bain-marie. Après refroidisse-

ment on acidifie par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique concentré. La couche toluénique est décantée, lavée, séchée puis distillée. La chloro-2 méthyl-4' acétophénone est un liquide incolore lacrymogène : $Eb_{1,5} = 121°$. Elle cristallise en aiguilles blanches dans l'alcool absolu.

F = 54-55°. Rdt = 80 %.

3.2 - Méthyl-4' méthylthio-2 acétophénone (III,C)(Mode opératoire II).

Ce composé semble plus fragile que les autres méthylthio-2 acétophénones. Après plusieurs essais de préparation infructueux, nous avons trouvé qu'il fallait employer un défaut de dérivé sodé du méthylmercaptan par rapport à la quantité théoriquement nécessaire.

La méthyl-4' méthylthio-2 acétophénone est un liquide huileux, très légèrement coloré en jaune.

$Eb_{0,2} = 99°$. $n_D^{23} = 1,578$. Rdt = 66 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}OS$	: Calc. %	: C 66,63	H 6,71	
	Tr.	: 66,90	6,56.	

Nous avons préparé sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (30). Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient des plaquettes rouge orangé. F = 186-187°.

Analyse : $C_{16}H_{16}N_4O_4S$	: Calc. %	: C 53,32	H 4,47	N 15,57
	Tr.	: 53,25	4,34	15,42.

Nous avons également oxydé cette cétone à l'aide de bichromate de sodium en milieu sulfurique (31) et caractérisé l'acide téréphtalique (acide benzène dicarboxylique-1,4)formé par sa dianilide. F = 334° (la littérature indique F = 337°)(29).

3.3 - Tris(méthylthio)-2,3,3 *p*-tolyl-1 propène-2 one-1 (IV,C) (Mode opératoire IV).

Par chromatographie du produit brut sur alumine dans l'éther de pétrole, nous avons obtenu successivement :

a - une fraction liquide huileuse jaune, incristallisable. Elle a été distillée sous vide. $Eb_{0,1} = 150-152°$. L'analyse concorde avec la formule $C_{13}H_{16}OS_3$ de la tris(méthylthio)-2,3,3 *p*-tolyl-1 propène-2 one-1.

Analyse : $C_{13}H_{16}OS_3$	: Calc. %	: C 54,88	H 5,67	
	Tr.	: 54,75	5,38.	

Son spectre infra-rouge présente une bande CO à 1665cm^{-1} en accord avec la valeur observée pour les autres composés de cette série.

b - une petite quantité de cristaux jaune pâle. F = 54-55° (alcool éthylique). L'analyse de ce composé en fait un isomère du précédent.

Analyse : $C_{13}H_{16}OS_3$	: Calc. %	: C 54,88	H 5,67
	Tr.	: 55,11	5,89.

Ce produit a été obtenu en quantité trop faible pour être étudié. Nous ne l'avons d'ailleurs isolé que dans une seule des préparations effectuées.

c - un solide cristallisé jaune qui a été caractérisé comme la bis(méthylthio)-3,3 *p*-tolyl-1 propène-2 one-1. F = 104-105° (alcool éthylique, puis éther).

Analyse : $C_{12}H_{14}OS_2$	: Calc. %	: C 60,46	H 5,92
	Tr.	: 60,64	5,80.

Son spectre infra-rouge et son point de fusion sont identiques à ceux d'un échantillon préparé par A. THUILLIER et J. VIALLE (34) à partir de la méthyl-4' acétophénone. Par action du pentasulfure de phosphore dans le xylène, cette bis(méthylthio) propénone conduit à la *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3, identifiée par son spectre infra-rouge et son point de fusion (119°) (34).

3.4 - Méthylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II, C) (Mode opératoire V).

La sulfuration est conduite sur 10 g de la cétone précédente (IV, C, $Eb_{0,1}$ = 150°). Le produit brut obtenu, dissous dans le minimum de benzène, est déposé sur une colonne d'alumine préparée dans l'éther de pétrole. Par élution à l'éther de pétrole, on obtient un mélange de cristaux rouges et de cristaux orangés, les goudrons restant adsorbés sur l'alumine. Le mélange de cristaux est repris par l'éther de pétrole (1 litre) et soumis à une nouvelle chromatographie en utilisant une colonne d'alumine de 1 mètre de long et de 3 cm de diamètre préparée dans l'éther de pétrole. Par élution avec le même solvant, on sépare deux constituants. On obtient d'abord des cristaux rouges de méthylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 que l'on cristallise dans le cyclohexane.

F = 91-92°. Rdt = 16 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}S_4$	: Calc. %	: C 48,85	H 3,73
	Tr.	: 48,95	3,38.

On isole ensuite des cristaux orangés de *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 identifiée par son spectre infra-rouge.

F = 117-118°. Rdt = 19 %.

4 - (DIMETHOXY-3,4 PHENYL)-5 METHYLTHIO-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

4.1 - Chloro-2 diméthoxy-3',4' acétophénone.

Cette cétone est préparée par condensation du chlorure de chloracétyle et du vératrole en présence de chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène (32). Le vératrole utilisé est obtenu avec un rendement de 45 % par méthylation du pyrocatéchol par le sulfate de méthyle, selon le mode opératoire décrit pour préparer l'anisole à partir du phénol (12). C'est un liquide.

Eb = 208°. n_D^{23} = 1,533.

La chloro-2 diméthoxy-3',4' acétophénone brute préparée par la réaction de Friedel et Crafts est séparée par rectification (Eb_{15} = 210-230°).

C'est un liquide jaune pâle qui cristallise. On purifie le solide obtenu par cristallisation dans l'alcool éthylique puis dans le benzène.

F = 100-101°. Rdt = 14%.

4.2 - Diméthoxy-3',4' méthylthio-2 acétophénone (III, D). (Mode opératoire II).

Cristaux incolores, insolubles dans le méthanol.

F = 52-53° (24). Rdt = 47,5 %.

4.3 - (Diméthoxy-3,4 phényl)-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1 (IV, D) (Mode opératoire IV).

Le produit brut, isolé après cette opération est dilué avec un peu de benzène. Ceci provoque la précipitation d'un solide cristallisé jaune, qui est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique puis dans le benzène (F = 135°). L'analyse de ce produit correspond à la formule $C_{13}H_{16}O_3S_2$.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_3S_2$	:	Calc. %	: C 54,90	H 5,67
		Tr.	: 54,92	5,38.

Par traitement de ce composé par le pentasulfure de phosphore selon le mode opératoire V, on obtient la (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 déjà décrite par N. LOZAC'H et L. LEGRAND (18). Ce composé a été caractérisé par son spectre infra-rouge.

Cristaux jaune-orangé (alcool éthylique). F = 128°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_2S_3$: Calc. % : C 48,86 H 3,73
Tr. : 48,81 3,64.

Le solide jaune fondant à 135° est donc la (diméthoxy-3,4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1.

Le filtrat benzénique contenant le reste du produit brut est chromatographié sur alumine dans l'éther de pétrole. En tête du chromatogramme on obtient une huile jaune, peu soluble dans l'éther de pétrole, qui cristallise après repos de 2 jours au réfrigérateur, en cristaux jaune très pâle, dont l'analyse correspond à la formule de la tris(méthylthio) propénone (IV, D).

F = 71° (méthanol). Rdt = 55 %.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3S_3$: Calc. % : C 50,87 H 5,49
Tr. : 50,70 5,45.

En fin de chromatographie, on isole encore des cristaux jaunes fondant à 135°, identiques à ceux qui ont été isolés par addition de benzène avant chromatographie. Le rendement global en (diméthoxy-3,4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 est de 15 %.

4.4 - (Diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3. (II, D) (Mode opératoire V).

La réaction est conduite sur 1,8 g de (diméthoxy-3,4 phényl)-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1.

Par chromatographie du produit brut sur alumine dans l'éther de pétrole, on isole d'abord 1,1 g de (diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3.

Cristaux rouge-orangé (alcool méthylique). F = 115-116°. Rdt = 64 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_2S_4$: Calc. % : C 45,53 H 3,82
Tr. : 45,70 3,81.

En fin d'élution, on obtient 0,5 g de (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (F = 126-127°) identifiée par son spectre infra-rouge.

5 - METHOXY-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

5.1 - Méthoxy-2 acétophénone (V, A) (Mode opératoire III).

Préparée d'après (20) par condensation du méthoxyacétonitrile sur le bromure de phénylmagnésium.

Eb_{15} = 118-120°. Rdt = 46 % par rapport au méthoxyacétonitrile.

5.2 - Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 (VI, A) (Mode opératoire IV).

Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, suivie de 2 cristallisations dans le méthanol, on obtient des cristaux jaune clair.

F = 50°. Rdt = 42 %.

Analyse : $C_{12}H_{14}O_2S_2$: Calc. % : C 56,66 H 5,55
Tr. : 56,68 5,34.

Nous avons essayé d'isoler la dimercapto-3,3 méthoxy-2 phényl-1 propène-2 one-1 en acidifiant la solution aqueuse de son sel de sodium par l'acide sulfurique dilué, en présence d'éther pour extraire le dithiol cherché au fur et à mesure de sa formation. Nous avons obtenu de l'acide benzoïque, comme dans le cas de la dimercapto-3,3 méthylthio-2 phényl-1 propène-2 one-1. C'est pourquoi nous avons méthylé directement le sel de sodium par l'iodure de méthyle.

5.3 - Méthoxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, A) (Mode opératoire V).

Le produit brut est chromatographié sur alumine dans l'éther de pétrole, puis cristallisé dans le méthanol.

Cristaux orangés. F = 76°. Rdt = 50 %.

Analyse : $C_{10}H_8OS_3$: Calc. % : C 49,97 H 3,35
Tr. : 50,04 3,41.

6 - METHOXY-4 (METHOXY-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

6.1 - Diméthoxy-2,4' acétophénone (V, B) (Mode opératoire III).

Le *p*-bromoanisole est obtenu d'après (10) par action de 1 mol.g de brôme sur 1 mol.g d'anisole, à froid, dans le chloroforme.

C'est une huile incolore. Eb_{15} = 98-100°. n_D^{23} = 1,563. Rdt = 77 %.

Après avoir préparé son magnésien selon la méthode classique, on le fait réagir avec le méthoxyacétonitrile.

La diméthoxy-2,4' acétophénone est isolée par distillation. C'est une huile incolore ($Eb_{0,1}$ = 120-122°) qui cristallise par refroidissement (F = 41-42°). Rdt = 42 %, par rapport au méthoxyacétonitrile.

6.2 - Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1. (VI, B) (Mode opératoire IV).

Par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, on isole une huile jaune qui cristallise après repos de quelques jours au réfrigérateur. Le solide obtenu est cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Cristaux jaune très pâle. F = 31-32°. Rdt = 43 %.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_3S_2$	: Calc. %	: C	54,90	H 5,67
	Tr.	:	54,82	5,61.

6.3 - Méthoxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, B) (Mode opératoire V).

Elle est purifiée par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, puis cristallisation dans le méthanol.

Cristaux orangés. F = 75°. Rdt = 40 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_2S_3$	: Calc. %	: C	48,86	H 3,73.
	Tr.	:	48,86	3,66.

7 - METHOXY-4 *p*-TOLYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

7.1 - Méthoxy-2 méthyl-4' acétophénone (V, C)(Mode opératoire III).

On prépare le *p*-bromotoluène à partir de la *p*-toluidine en passant par l'intermédiaire du sulfate de diazonium (1).

$$p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + H_2SO_4 + HNO_2 \longrightarrow p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}N_2\text{-}OSO_3H + 2\,H_2O$$

$$p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}N_2OSO_3H + HBr \xrightarrow[CuBr]{} p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}Br + N_2 + H_2SO_4$$

Le *p*-bromotoluène est un liquide incolore (Eb = 183-185°) qui cristallise par refroidissement.

La méthoxy-2 méthyl-4' acétophénone est obtenue par réaction du méthoxyacétonitrile sur le magnésien du dérivé halogéné précédent. On la purifie par deux distillations ($Eb_{0,4}$ = 89-90°, puis $Eb_{0,1}$ = 72°). Rdt = 44 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$: Calc. % : C 73,14 H 7,37
Tr. : 74,42 7,23.

La cétone obtenue n'est pas très pure ainsi que le montrent les résultats de l'analyse. Nous avons préparé sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (30).

Cristaux orangés. F = 187-189° (alcool éthylique - acétate d'éthyle).

Analyse : $C_{16}H_{16}O_5N_4$: Calc. % : C 55,81 N 16,27 H 4,68
Tr. : 55,72 16,28 4,76.

7.2 - Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 *p* -tolyl-1 propène-2 one-1. (VI, C) (Mode opératoire IV).

Le produit brut est purifié par deux chromatographies successives sur alumine dans l'éther de pétrole, puis par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

F = 54°. Rdt = 36 %.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_2S_2$: Calc. % : C 58,17 H 6,00
Tr. : 58,37 5,90.

7.3 - Méthoxy-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, C) (Mode opératoire V).

Cette dithiolethione est purifiée par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole puis cristallisée dans le méthanol.

Cristaux orangés. F = 100-101°. Rdt = 48 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_3$: Calc. % : C 51,93 H 3,96
Tr. : 51,99 3,82.

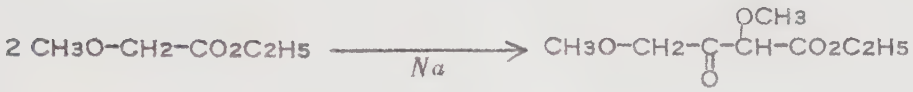
8 - (DIMETHOXY-3,4 PHENYL)-5 METHOXY-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

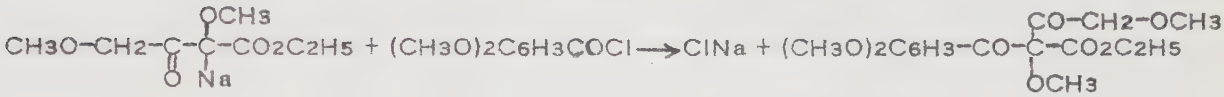
8.1 - Triméthoxy-2,3',4' acétophénone (V, D).

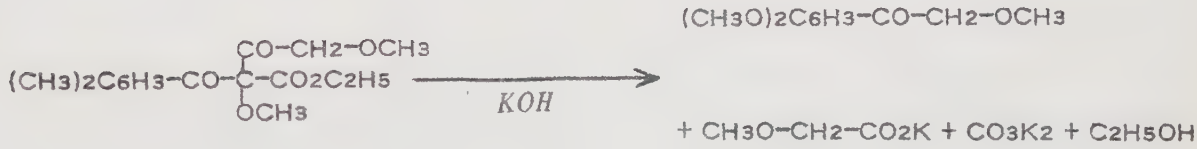
Le magnésien du bromo-4 diméthoxy-1,2 benzène ne peut pas être préparé par la méthode habituelle (9, 22). Nous n'avons pas pu l'obtenir non plus par la méthode d'entraînement (9) ; le dérivé halogéné de départ est récupéré intégralement.

Pour préparer la triméthoxy-2,3',4' acétophénone nous n'avons donc pas pu utiliser le mode opératoire III. Cette cétone a été obtenue par une méthode décrite par D.D. PRATT et R. ROBINSON (23).

Elle consiste à condenser sur lui-même le méthoxyacétate d'éthyle en présence de méthylate de sodium pour préparer le diméthoxy-2,4 oxo-3 butyrate d'éthyle. On condense ensuite le chlorure de diméthoxy-3,4 benzoyle sur le dérivé sodé de l'ester β-cétonique précédent. Par hydrolyse alcaline du produit de condensation, on obtient la triméthoxy-2,3',4' acétophénone. La préparation de cette cétone comporte les étapes suivantes:







8.11 - Monochloracétate d'éthyle.

Obtenu par estérification de l'acide monochloracétique par l'alcool éthylique, en présence d'acide sulfurique concentré.

Eb = 143-144°. Rdt = 33 %.

8.12 - Méthoxyacétate d'éthyle.

On prépare une solution de 2,5 mol.g de méthylate de sodium à partir de 2,5 at.g de sodium (57 g) et de 500 cm^3 d'alcool méthylique anhydre (alcool RP Billault traité par le magnésium selon la technique décrite par VOGEL) (35). On y ajoute en refroidissant et en agitant 367,5 g de chloracétate d'éthyle (2,5 mol.g). On chauffe à l'ébullition jusqu'à neutralité du mélange (4 heures environ), puis on évapore la plus grande partie du méthanol. Le résidu est dilué avec 250 cm^3 d'eau, puis extrait à l'éther ; la couche éthérée est séparée, lavée à l'eau, séchée puis distillée.

Eb = 132-133°. Rdt = 130 g (44 %).

8.13 - Diméthoxy-2,4 oxo-3 butyrate d'éthyle.

On ajoute peu à peu 16 g de sodium à 190 g de méthoxyacétate d'éthyle. La réaction est immédiate et il faut refroidir énergiquement le mélange réactionnel, qui prend la consistance d'une pâte de couleur ocre, où l'agitation devient impossible. On maintient au bain-marie à 50-60° pendant 6 heures. Après repos d'une nuit, on ajoute lentement 60 cm^3 d'acide acétique à 50 % et de l'eau saturée de chlorure de sodium. On extrait à l'éther et sépare la phase organique. Après lavage et séchage sur chlorure de calcium, l'ester attendu est isolé par rectification.

Liquide incolore. Eb_{13} = 124-128°. Rdt = 110 g (70 %).

8.14 - Acide vératrique (acide diméthoxy-3,4 benzoïque).

On prépare l'aldéhyde diméthoxy-3,4 benzoïque (F = 44°) par méthylation de la vanilline (Rdt quantitatif)(37). On l'oxyde ensuite par le permanganate en acide diméthoxy-3,4 benzoïque (F = 177-179°, Rdt = 85 %) (37).

8.15 - Chlorure de diméthoxy-3,4 benzoyle.

Préparé par action du chlorure de thionyle en excès sur l'acide.

Eb_{15} = 164°. Rdt = 80 %.

8.16 - Triméthoxy-2,3',4' acétophénone (V, D) (23).

On prépare une suspension de 9,2 g de sodium en poudre dans 500 cm^3 de benzène sec et on lui ajoute lentement 76 g de diméthoxy-2,4 oxo-3 butyrate d'éthyle, puis après un repos de 1 heure, 80 g du chlorure d'acide précédent fraîchement distillé, en solution dans 250 cm^3 de benzène sec. Après chauffage au bain-marie pendant 4 heures, on lave le mélange obtenu à l'eau, le sèche et distille le benzène. On obtient un résidu liquide sirupeux orange, incristallisable. Ce dernier est agité pendant 10 heures avec 1,5 litre de potasse à 2,5 %. On décante la solution claire (une petite quantité de résine est éliminée), et la chauffe à l'ébullition pendant 6 heures. L'acétophénone attendue est extraite par un mélange benzène-éther, puis isolée par distillation ; c'est un composé jaune qui cristallise dans l'éther de pétrole.

Eb_{15} = 190°. F = 68-69°. Rdt = 32 g (38 %).

8.2 - (Diméthoxy-3,4 phényl)-1 méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 (VI, D) (Mode opératoire IV).

Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole et cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux jaune pâle.

F = 69°. Rdt = 56 %.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_4S_2$	:	Calc. % :	C 53,47	H 5,77
		Tr. :	53,57	5,58.

8.3 - (Diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thione-3 (VII, D) (Mode opératoire V).

Cette dithiolethione est purifiée par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole.

Cristaux jaunes. F = 106-107°. Rdt = 13 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_3S_3$	: Calc. %	: C	47,97	H 4,02
	Tr.	:	48,05	3,91.

* * *

TROISIEME PARTIE

SYNTHESE D'ARYL-5 MERCAPTO-4 ET D'ARYL-5 HYDROXY-4 DITHIOLE-1,2 THIONES-3

I - GENERALITES

Mode opératoire VI.

Aryl-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thiones-3 (IX) par action du soufre sur un aryl-1 propène-1 (VIII).

On chauffe 100 g de soufre à 200-210°. Lorsque cette température est atteinte on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré puis on ajoute en 1 heure environ, un mélange de 50 g d'aryl-1 propène-1 (VIII) et de 500 mg de peroxyde de benzoyle fraîchement précipité *. On maintient la température au voisinage de 205°, pendant 1 heure et demie à 2 heures après la fin de l'addition, puis laisse refroidir jusqu'à 120° environ. Le mélange réactionnel brun foncé est alors transvasé dans un bécher contenant 50 cm^3 de xylène. Après un repos de 12 heures, on filtre le soufre qui a précipité. Le filtrat obtenu est agité pendant une demi-heure en présence de 100 cm^3 d'une solution aqueuse de potasse à 70 g pour 100 g de solution * *. Il se forme un précipité rouge brun très foncé de sel de potassium de l'aryl-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thione-3. On le filtre sur un entonnoir en verre fritté, le lave au benzène chaud, puis l'essore. Le solide obtenu est dissous dans l'eau distillée, il y a généralement peu d'insoluble. Après filtration, on lave la solution aqueuse au benzène chaud jusqu'à ce que le benzène de lavage soit peu coloré, puis on l'acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué en présence de glace. Un produit brun précipite. On décante la solution chlorhydrique, essore le précipité et le cristallise dans le minimum de méthylisobutylcétone. Le produit brut est chromatographié sur une colonne d'alumine neutre ou d'alumine acide, préparée dans le benzène.

---

* Le peroxyde de benzoyle commercial est dissous dans le minimum de chloroforme, précipité par addition de méthanol, filtré et séché à l'air.

* * Cette méthode de précipitation des aryl-5 mercapto-4 dithiolethiones sous forme de leur sel de potassium nous a été signalée par R. SAPORTA.

L'aryl-5 mercapto-4 dithiolethione cherchée est fortement adsorbée et forme une bande rouge vif sur la colonne. L'élution est généralement faite à l'éther ou au mélange benzène-éther. Les diverses fractions d'élution sont extraites avec une solution aqueuse très diluée de soude. Par acidification par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité orange que l'on cristallise.

Mode opératoire VII.

Aryl-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thiones-3 (XIV), par action du soufre sur les aryl-1 propanones-2 (XIII).

On procède comme ci-dessus mais à une température légèrement plus élevée (230-240° au début de la réaction, puis entre 210 et 230°).

Mode opératoire VIII.

Méthylation des mercapto-4 dithiolethiones (IX) et des hydroxy-4 dithiolethiones (XIV).

On dissout 200 à 500 mg de dithiolethione dans un excès de soude diluée, puis on ajoute, en agitant, quelques gouttes de sulfate de méthyle. On vérifie de temps en temps que le milieu est nettement alcalin, au besoin on rajoute une petite quantité de soude. Le dérivé méthylé précipite. On l'extrait à l'éther, lave la solution éthérée avec de la soude diluée puis de l'eau, la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration, le dérivé méthylé cristallise.

A partir d'une mercaptodithiolethione (IX) on obtient ainsi une méthylthiodithiolethione (II). Les hydroxydithiolethiones (XIV) conduisent aux dérivés mésoioniques (XV).

Mode opératoire IX.

Acétylthio-4 et acétoxy-4 dithiolethiones (X) et (XVII).

On dissout 100 à 500 mg de dithiolethione dans 100 cm^3 de soude très diluée (200 mg de soude environ), puis on filtre. Au filtrat rouge orangé, on ajoute quelques gouttes d'anhydride acétique, en maintenant un pH alcalin par addition de soude si c'est nécessaire. Le dérivé acétylé précipite. On l'extrait à l'éther, le lave avec une solution aqueuse diluée de soude, puis avec de l'eau. Après avoir séché l'extrait éthéré sur sulfate de sodium, on le concentre ; le dérivé acétylé cristallise.

Mode opératoire X.

Benzoylthio-4 et benzoyloxy-4 dithiolethiones (XI) et (XVIII).

On prépare ces dérivés à partir des dithiolethiones (IX) et (XIV)

en remplaçant dans le mode opératoire précédent l'anhydride acétique par du chlorure de benzoyle. Le produit attendu est extrait avec un mélange de benzène et d'éther.

Mode opératoire XI.

Disulfure de (di)-aryl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4 (XII).

On dissout 200 à 500 mg de mercapto-4 dithiolethione (X) dans 100 cm^3 d'une solution très diluée de soude. Après l'avoir filtrée, on ajoute au filtrat quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes. La solution se trouble mais aucun précipité ne se dépose. Le disulfure précipite par addition d'un peu de chlorure de sodium. Après filtration et lavages à l'eau, on le purifie par cristallisation. Ces produits sont en général très difficiles à purifier.

II - DETAILS EXPERIMENTAUX PARTICULIERS.

1 - MERCAPTO-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (IX, A)(Mode opératoire VI)

Le phényl-1 propène-1 utilisé dans cette préparation est obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque et du bromure d'éthylmagnésium, puis déshydratation du phényl-1 propanol-1 par distillation sur sulfate acide de potassium (8).

C'est un liquide incolore. $Eb_{15} = 70-73°$. $n_D^{22} = 1,543$.

Rdt = 40 % par rapport à l'aldéhyde benzoïque.

En le traitant par le soufre selon le mode opératoire VI on obtient la mercapto-4 phényl-5 dithiolethione avec un rendement de 2,5 %.

Cristaux orangés. F = 123-124° (méthyl-isobutyl-cétone).

Analyse : $C_9H_6S_4$	:	Calc. %	: C 44,61	H 2,49
		Tr.	: 44,44	2,34.

1.1 - Méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II, A) (Mode opératoire VIII).

Après cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux rouge orangé. F = 98-99°.

Le spectre infra-rouge de ce composé est identique à celui du dérivé obtenu par le mode opératoire I à partir de l'aldéhyde cinnamique.

1.2 - Acétylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (X, A) (Mode opératoire IX).

Après deux cristallisations dans le méthanol, et une cristallisation dans le mélange méthanol-éther, ce composé forme des cristaux rouge orangé. F = 110-111°.

Analyse : $C_{11}H_8OS_4$	:	Calc. % :	C 46,46	H 2,83
		Tr. :	46,41	2,63.

1.3 - Benzoylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XI, A) (Mode opératoire X).

Après deux cristallisations dans le benzène, on obtient des cristaux orangés. F = 147-148°.

Analyse : $C_{18}H_{10}OS_4$	:	Calc. % :	C 55,47	H 2,91
		Tr. :	55,42	2,89.

1.4 - Disulfure de (di)-phényl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4 (XII, A) (Mode opératoire XI).

Ce disulfure forme des plaquettes hexagonales orangées. On le cristallise deux fois dans le chloroforme. F = 223-225°.

Analyse : $C_{18}H_{10}S_8$	:	Calc. % :	C 44,79	H 2,08
		Tr. :	44,28	2,00.

2 - MERCAPTO-4 (METHOXY-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (IX, B) (Mode opératoire VI).

Cette dithiolethione est préparée à partir de l'anéthole. On la cristallise dans la méthylisobutylcétone.

Aiguilles orangées. F = 114-115°. Rdt = 6 % après une cristallisation.

Analyse : $C_{10}H_8OS_4$	:	Calc. % :	C 44,08	H 2,96
		Tr. :	44,26	2,97.

2.1 - (Méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3 (II, B) (Mode opératoire VIII).

Après deux cristallisations dans le méthanol, ce dérivé est obtenu sous forme de cristaux rouge-orangé. F = 90-91°. Leur spectre infra-rouge est identique à celui du composé obtenu à partir de l'aldéhyde *p*-méthoxycinna-

mique selon le mode opératoire I.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_4$	:	Calc. %	: C 46,12	H 3,52
		Tr.	: 46,26	3,62.

2.2 - Acétylthio-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3. (X, B) (Mode opératoire IX).

Ce composé a été cristallisé deux fois dans le méthanol.

Aiguilles jaune orangé. F = 119-120°.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_2S_4$	:	Calc. %	: C 45,83	H 3,20
		Tr.	: 45,97	3,18.

2.3 - Benzoylthio-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XI, B) (Mode opératoire X).

Cette dithiolethione a été cristallisée trois fois dans l'éther.

Cristaux jaune orangé. F = 115-116°.

Analyse : $C_{17}H_{12}O_2S_4$	:	Calc. %	: C 54,22	H 3,21
		Tr.	: 54,04	3,21.

2.4 - Disulfure de (di)(méthoxy-4 phényl)-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4 (XII, B) (Mode opératoire XI).

Ce disulfure, très peu soluble dans les solvants usuels, a été obtenu sous forme de plaquettes rouges par cristallisation dans l'éther. F = 152-153°.

Analyse : $C_{20}H_{14}O_2S_8$	:	Calc. %	: C 44,25	H 2,60
		Tr.	: 44,20	2,57.

3 - MERCAPTO-4 *p*-TOLYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (IX, C) (Mode opératoire VI).

Le *p*-tolyl-1 propène-1 utilisé dans cette préparation est obtenu par condensation du propionaldyde et du bromure de *p*-tolylmagnésium, puis déshydratation du *p*-tolyl-1 propanol-1 à 350-400° sur de l'alumine activée par l'acide chlorydrique(15).

p-tolyl-1 propanol-1.

On ajoute lentement un mélange d'éther et de propionaldéhyde au bromure de *p*-tolylmagnésium préparé dans l'éther. Après 2 h de chauffage au

bain-marie, on traite le mélange réactionnel par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Le *p*-tolyl-1 propanol-1 est isolé par les procédés habituels.

C'est une huile jaune. Eb_{15} = 129-135°. n_D^{22} = 1,519. Rdt = 33 %.

p-tolyl-1 propène-1.

On fait tomber goutte à goutte l'alcool précédent sur de l'alumine acide, contenue dans un tube de verre chauffé à 350-400° par un four électrique "Prolabo". Le liquide condensé à la sortie est séché sur sulfate de sodium anhydre puis distillé. On isole ainsi le *p*-tolyl-1 propène-1. Le résidu de la distillation est recyclé.

Le *p*-tolyl-1 propène-1 est un liquide incolore.

Eb_{15} = 87-91°. n_D^{23} = 1,541. Rdt = 63 %.

En le traitant par le soufre selon le mode opératoire VI, on obtient la mercapto-4 *p*-tolyl-5 dithiolethione avec un rendement de 2 %.

Après cristallisation dans le benzène, puis dans un mélange benzène-alcool éthylique, on obtient des cristaux marron clair fondant à 148-152° (légère décomposition à partir de 145°).

Analyse : $C_{10}H_8S_4$	: Calc. %	: C 46,83	H 3,14
	Tr.	: 46,82	3,00.

3.1 - Méthylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II, C) (Mode opératoire VIII).

Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles rouges. F = 88-89°.

Le spectre infra-rouge de ce composé est identique à celui du dérivé obtenu par le mode opératoire I à partir de l'aldéhyde *p*-méthyl-cinnamique.

Analyse : $C_{11}H_{10}S_4$	: Calc. %	: C 48,85	H 3,73
	Tr.	: 48,65	3,53.

3.2 - Acétylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (X, C) (Mode opératoire IX).

Ce composé a été cristallisé dans l'acide acétique.

Cristaux oranges. F = 128-129°.

Analyse : $C_{12}H_{10}OS_4$	: Calc. %	: C 48,29	H 3,37
	Tr.	: 48,36	3,16.

3.3 - Benzoylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XI, C) (Mode opératoire X).

Après cristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux orangés. F = 171-173°.

Analyse : $C_{17}H_{12}OS_4$: Calc. % : C 56,63 H 3,35
Tr. : 56,55 3,13.

3.4 - Disulfure de (di)-thiocéto-3 tolyl-5 dithiole-1,2 yle-4 (XII, C) (Mode opératoire XI).

Après 2 cristallisations dans l'acétone, ce disulfure se présente sous forme de cristaux rouge foncé. F = 163-167°.

Analyse : $C_{20}H_{14}S_8$: Calc. % : C 47,02 H 2,76
Tr. : 46,89 2,60.

4 - (DIMETHOXY-3,4 PHENYL)-5 MERCAPTO-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (IX, D). (Mode opératoire VI).

Le (diméthoxy-3,4 phényl)-1 propène-1 (méthylisoeugénol) utilisé ici est obtenu par méthylation de l'(hydroxy-4 méthoxy-3 phényl)-1 propène-1 (isoeugénol) commercial, par le sulfate de méthyle en milieu alcalin, selon une méthode décrite pour la méthylation du phénol (36).

C'est un liquide incolore. Eb_{20-22} = 159-161°.

n_D^{21} = 1,565. Rdt = 76 à 81 %.

En le soumettant à la sulfuration selon le mode opératoire VI, on obtient des cristaux bruns avec un rendement de 5 %. La chromatographie sur alumine acide dans le benzène permet de séparer successivement :

- une bande rouge, éluée au benzène. Par extraction de la solution benzénique à la soude diluée, puis acidification, on obtient un précipité jaune orangé très soluble dans le benzène et difficilement soluble dans la méthylisobutylcétone. Ce composé est la (diméthoxy-3,4 phényl)-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thione-3.

Cristaux orangés (benzène). F = 150°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_2S_4$: Calc. % : C 43,68 H 3,33
Tr. : 43,81 3,27.

- une bande brune, éluée avec un mélange de benzène et d'éther, puis avec de l'éther seul. Les différentes fractions éluées contiennent un produit extractible à la soude diluée. Par acidification, on obtient un précipité

marron, peu soluble dans le benzène, très soluble dans la méthylisobutylcétone.

Cristaux marrons (alcool éthylique). F = 181-182°.

Le spectre infra-rouge de ce composé et son point de fusion sont identiques à ceux de l'(hydroxy-4 méthoxy-3 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 préparée par sulfuration de l'isoeugénol (17).

Analyse : $C_{10}H_8O_2S_3$	: Calc. %	: C 46,85	H 3,15
	Tr.	: 46,89	3,07.

4.1 - (Diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3 (II, D) (Mode opératoire VIII).

Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient des aiguilles oranges. F = 115-116°.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_2S_4$	: Calc. %	: C 45,53	H 3,82
	Tr.	: 45,66	3,61.

Le spectre infra-rouge de ce composé est identique à celui du dérivé obtenu par le mode opératoire I à partir de l'aldéhyde diméthoxy-3,4 cinnamique.

4.2 - Acétylthio-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (X, D)(Mode opératoire IX).

Après cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux orangés. F = 152°.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_3S_4$	: Calc. %	: C 45,32	H 3,51
	Tr.	: 45,27	3,46.

Ce produit est très difficile à purifier par cristallisation.

4.3 - Benzoylthio-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XI, D)(Mode opératoire X).

Ce produit ne précipite qu'après 20 mn d'agitation. La purification en est très difficile.

Après cristallisation dans l'alcool, puis dans l'éther, on obtient des cristaux orangés. F = 75°.

Analyse : $C_{18}H_{14}O_3S_4$	: Calc. %	: C 53,17	H 3,47
	Tr.	: 53,61	3,89.

4.4 - Disulfure de (di)(diméthoxy-3,4 phényl)-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4 (XII, D)(Mode opératoire XI).

Après cristallisation dans le méthanol, puis dans l'éthanol,ce produit se présente sous forme de cristaux rouge foncé. F = 100°.

Analyse : $C_{22}H_{18}O_4S_8$	:	Calc. %	: C 43,82	H 3,01
		Tr.	: 43,55	3,26.

5 - HYDROXY-4 PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (XIV, A)(Mode opératoire VII).

La phényl-1 propanone-2 utilisée dans cette préparation est un produit commercial : Liquide incolore. Eb = 216-218°.

La sulfuration est conduite à 200-210° pendant l'addition de la cétone (1 heure environ) et pendant l'heure qui suit, puis à 230° pendant 1 h 1/2.

Après 3/4 d'heure de chauffage à 230°, la réaction devient assez vive (crépitements, projections de liquide) et le reflux très faible.

On obtient l'hydroxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement de 8,4 % en produit cristallisé une fois dans un mélange d'éther et de méthylisobutylcétone.

Après chromatographie sur alumine acide dans le benzène, et cristallisation dans l'éther, ce composé se présente en cristaux jaunes, brillants. F = 111°.

Analyse : $C_9H_6OS_3$	:	Calc. %	: C 47,75	H 2,67
		Tr.	: 47,68	2,69.

5.1 - Méthylation de la dithiolethione précédente : Dérivé mésoionique (XV.A)(Mode opératoire VIII).

Après cristallisation dans le méthanol, ce produit se présente sous forme d'aiguilles rouge foncé, très peu solubles dans le benzène. F = 170°.

Il est rouge framboise en solution benzénique, orangé en solution alcoolique.

Analyse : $C_{10}H_8OS_3$	:	Calc. %	: C 49,97	H 3,35
		Tr.	: 50,00	3,22.

5.2 - Acétoxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVII, A)(Mode opératoire IX).

Après cristallisation dans l'éthanol puis dans l'éther, on obtient des plaquettes orangées. F = 133°.

Analyse : $C_{11}H_8O_2S_3$	:	Calc. % :	C 49,22	H 3,00
		Tr. :	49,23	2,87.

Par passage sur une colonne d'alumine, ce produit se décompose partiellement. On isole alors l'hydroxy-4phényl-5 dithiolethione (XIV, A).

5.3 - Benzoyloxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVIII, A)

(Mode opératoire X).

Après cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool, on obtient des cristaux orangés. F = 171°.

Analyse : $C_{16}H_{10}O_2S_3$	:	Calc. % :	C 58,15	H 3,03
		Tr. :	58,29	2,83.

Ce produit se décompose partiellement par filtration sur une colonne d'alumine.

6 - HYDROXY-4 (METHOXY-4 PHENYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (XIV, B)

(Mode opératoire VII).

La (méthoxy-4 phényl)-1 propanone-2 utilisée pour préparer cette dithiolethione est obtenue selon une méthode identique à celle qui est décrite pour la (méthoxy-2 phényl)-1 propanone-2 (11). Les réactions effectuées sont les suivantes :

$$p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2 \xrightarrow[(-H_2O)]{(butylamine)} p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}NO_2$$

$$p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}NO_2 \xrightarrow[(Cl_3Fe)]{HCl\ Fe\ H_2O} p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

On chauffe à forte ébullition, dans un ballon de 1 l., pendant 6 heures, un mélange de 200 cm³ de toluène sec, 136 g (1 mol.g) d'aldéhyde anisique fraîchement distillé, 82,5 g (1 mol.g) de nitroéthane et 20 cm³ de butylamine. L'eau qui se forme au cours de la réaction et qui est entraînée par le xylène, est recueillie dans un séparateur. Lorsque toute l'eau a été éliminée, on verse le mélange réactionnel dans un ballon de 2 litres équipé d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur mécanique ; on lui ajoute 500 cm³ d'eau, 200 g de fer en poudre et 6 g de chlorure ferrique hexahydraté. Après avoir chauffé à 75-80°, on

ajoute en deux heures et en agitant fortement, 350 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la réduction est terminée, on soumet le mélange à un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à recueillir 7 litres de distillat. On extrait ce dernier au toluène. La (méthoxy-4 phényl)-1 propanone-2 est isolée de la phase organique selon le procédé habituel. C'est une huile jaune très pâle.

$Eb_{0,3}$ = 94-98°. Rdt = 58 %.

La sulfuration est effectuée à 220° pendant la durée d'addition de la cétone (1 h 1/4) puis à 230-240° pendant 1/2 heure. La réaction devient alors très vive, et on maintient la température à 225-230° pendant 1 heure. Le sel de potassium de l'hydroxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 est obtenu sous forme d'une pâte très épaisse, on le sépare par centrifugation. La dithiolethione est enfin purifiée par deux chromatographies successives sur une colonne d'alumine neutre préparée dans le benzène. Elle forme une bande orange et on l'élue avec un mélange de benzène et d'éther, puis à l'éther.

Cristaux marron clair (benzène). F = 113-114°. Rdt = 3,5 %.

Analyse : $C_{10}H_8O_2S_3$	: Calc. %	: C 46,85	H 3,14
	Tr.	: 46,85	3,07.

6.1 - Méthylation de la dithiolethione précédente : dérivé mésoionique (XV, B) (Mode opératoire VIII).

Après 2 cristallisations dans le méthanol, ce composé se présente sous forme de cristaux rouges. F = 191-193°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_2S_3$	: Calc. %	: C 48,86	H 3,73
	Tr.	: 48,66	3,72.

6.2 - Acétoxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVII , B) (Mode opératoire IX).

Ce produit cristallise dans l'éther en plaquettes oranges. F = 131°.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_3S_3$	: Calc. %	: C 48,29	H 3,38
	Tr.	: 48,39	3,25.

6.3 - Benzoyloxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVIII, B) (Mode opératoire X).

Le dérivé benzoylé ne précipite qu'après une heure d'agitation. On l'extrait avec un mélange d'éther et de benzène. Le produit solide obtenu par concentration de la phase organique préalablement lavée à l'eau puis séchée, est purifié par chauffage en solution dans l'alcool éthylique en présence de noir animal.

Cristaux orangés (alcool éthylique). F = 141°.

Analyse : $C_{17}H_{12}O_3S_3$: Calc. % : C 56,64 H 3,35
Tr. : 56,51 3,40.

7 - HYDROXY-4 *p* -TOLYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (XIV, C) (Mode opératoire VII).

Cette dithiolethione est préparée par sulfuration de la *p* -tolyl-1 propanone-2 obtenue par condensation du bromure de *p* -tolyl-magnésium et de la chloracétone (33). On prépare le magnésien à partir de 172 g (1 mol.g) de *p* -bromotoluène (1) et de 24,3 g (1 atm.g) de magnésium dans l'éther sec. On amorce la réaction par addition de quelques centimètres cubes de solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium. Après la fin de l'addition du *p* -bromotoluène, on chauffe pendant deux heures à reflux. On ajoute ensuite 92,5 g (1 mol.g) de chloracétone en solution dans 200 cm^3 d'éther sec, en réglant la vitesse d'addition de manière à maintenir le mélange à l'ébullition. Après évaporation de l'éther, il reste dans le ballon une résine, à laquelle on ajoute un peu de toluène sec. Ce mélange est chauffé pendant 4 heures à reflux. Le complexe magnésien est enfin décomposé à froid par une solution diluée d'acide chlorhydrique. La *p* -tolyl-1 propanone-2 est extraite à l'éther et isolée par rectification.

On obtient 55 g d'un liquide jaune pâle. $Eb_{2,5}$ = 85-91°.
Rdt = 37 %.

La sulfuration est conduite à 210° pendant la durée de l'addition de la cétone (1 h 1/4) et pendant l'heure qui suit. L'hydroxy-4 *p* -tolyl-5 dithiolethione est purifiée par chromatographie sur alumine neutre dans le benzène. Elle est fortement adsorbée et se sépare sous forme d'une bande orangée, éluée par un mélange en volumes égaux de benzène et d'éther.

Après cristallisation dans le benzène, puis dans l'éther, on obtient avec un rendement de 2 %, des lamelles jaunes, brillantes. F = 101°.

Analyse : $C_{10}H_8OS_3$: Calc. % : C 49,96 H 3,35
Tr. : 49,98 3,32.

7.1 - Méthylation de la dithiolethione précédente : dérivé mésoionique (XV, C) (Mode opératoire VIII).

Après cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux rouge foncé. F = 190-192°.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_3$: Calc. % : C 51,93 H 3,96
Tr. : 52,07 3,87.

Condensation de l'iodure de méthyle et du composé (XV, C) :
Iodure de méthoxy-4 méthylthio-3 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 ylium (XVI, C).

On chauffe à reflux pendant 1 heure un mélange de 40 cm^3 d'acétate de butyle et de 80 mg de (XV, C), en ajoutant en plusieurs fois 10 g d'iodure de méthyle. Après repos de plusieurs jours on filtre les cristaux formés (80 mg). Ils sont cristallisés trois fois dans l'alcool éthylique.

Cristaux rouges. F = 136-138°.

Le même composé (550 mg) est obtenu en traitant de la même manière 500 mg de méthoxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, C). Les points de fusion et les spectres infrarouge des deux échantillons sont identiques.

Analyse : $C_{12}H_{13}OS_3I$	:	Calc. %	: C 36,36	H 3,30
		Tr.	: 36,58	3,33.

Déméthylation de l'iodure de dithiolylium (XVI, C) par la pyridine.

On chauffe à reflux pendant 5 mn, 185 mg de (XVI, C) obtenu à partir de la méthoxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII, C) et 10 cm^3 de pyridine. Après refroidissement, le mélange est versé dans de l'eau. Un précipité orangé se dépose rapidement. Après repos d'une nuit on recueille un mélange de 30 mg de cristaux orangés (F = 100-101°) et de quelques aiguilles rouges (F = 188-190°) qui sont séparées à la pince. Après quelques jours de repos, les eaux mères laissent déposer des aiguilles rouges en plus grande quantité (25 mg). Les points de fusion et les spectres infrarouge des deux produits obtenus sont respectivement identiques à ceux des dithiole-thiones (VII, C) et (XV, C) obtenues en quantités égales. La déméthylation n'est donc pas sélective.

Il n'a pas été possible de passer directement de (VII, C) à (XV, C). Nous avons essayé successivement :

l'ébullition (12 h) dans l'alcool éthylique, en présence d'acide iodhydrique.
l'ébullition (12 h) dans le méthanol.
l'ébullition (12 h) dans le xylène.

Dans chaque cas, le produit de départ a été récupéré.

7.2 - Acétoxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVII, C)
(Mode opératoire IX).

Ce produit se présente sous forme de cristaux orangés. F = 118-119°, (éther).

Analyse : $C_{12}H_{10}O_2S_3$	:	Calc. %	: C 51,03	H 3,56
		Tr.	: 51,05	3,46.

7.3 - Benzoyloxy-4 p -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVIII, C)
(Mode opératoire X).

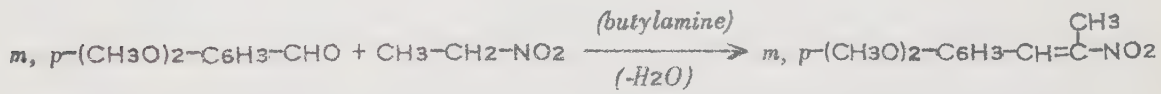
Après cristallisation dans l'éther, on obtient des cristaux oranges. F = 131-132°.

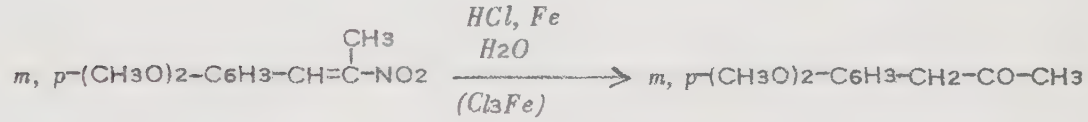
Analyse : $C_{17}H_{12}O_2S_3$: Calc. % : C 59,27 H 3,51
Tr. : 58,96 3,49.

8 - (DIMETHOXY-3,4 PHENYL)-5 HYDROXY-4 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (XIV, D)
(Mode opératoire VII).

Cette dithiolethione est obtenue par sulfuration de la (diméthoxy-3,4 phényl)-1 propanone-2, préparée en deux étapes à partir de l'aldéhyde diméthoxy-3,4 benzoïque, selon une méthode qui est décrite pour la (méthoxy-2 phényl)-1 propanone-2 (11) et que nous avons déjà utilisée pour obtenir la (méthoxy-4 phényl)-1 propanone-2 (p. 39).

Les réactions effectuées sont les suivantes :





La condensation du nitroéthane et de l'aldéhyde aromatique se fait très lentement : il a fallu chauffer le mélange pendant 60 heures pour que la formation d'eau cesse. Le (diméthoxy-3,4 phényl)-1 nitro-2 propène-1 obtenu avec un rendement de 60 %, est une huile jaune qui cristallise dans l'alcool éthylique. Les cristaux formés sont essorés puis lavés à l'éther de pétrole F = 70-71°. La réduction est réalisée en solution hydroalcoolique par le fer et l'acide chlorhydrique en présence de chlorure ferrique. Après trois heures de chauffage à l'ébullition, on évapore l'alcool sous vide. La (diméthoxy-3,4 phényl)-1 propanone-2 est extraite au benzène, puis séparée par rectification.

$Eb_{0,2}$ = 114-115°. Rdt = 60 %.

La sulfuration est conduite à 210-220° pendant la durée de l'addition de la cétone (1 h 1/4) puis à 220-225° pendant 1 h 1/2.

La dithiolethione (XIV, D) est purifiée par chromatographie sur

alumine neutre dans le benzène. Elle se sépare sous forme d'une bande orange que l'on élue avec de l'éther. Après cristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux marron clair. F = 141°. Rdt = 3 %.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_3S_3$	:	Calc. % :	C 46,13	H 3,52
		Tr. :	46,25	3,47.

8.1 - Méthylation de la dithiolethione précédente : dérivé mésoionique (XV, D) (Mode opératoire VIII).

Après 2 cristallisations dans le méthanol, on obtient des cristaux rouge foncé. F = 185-187°.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_3S_3$	:	Calc. % :	C 47,97	H 4,02
		Tr. :	47,96	4,10.

8.2 - Acétoxy-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVII, D) (Mode opératoire IX).

Ce dérivé forme des cristaux orangés (mélange éther-benzène). F = 145-146°.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_4S_3$	:	Calc. % :	C 47,54	H 3,68
		Tr. :	47,38	3,54.

8.3 - Benzoyloxy-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVIII, D) (Mode opératoire X).

Après cristallisation dans l'éther, on obtient des cristaux orangés. F = 130°.

Analyse : $C_{18}H_{14}O_4S_3$	:	Calc. % :	C 55,36	H 3,61
		Tr. :	55,31	3,57.

* *

*

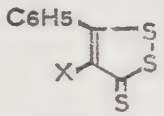
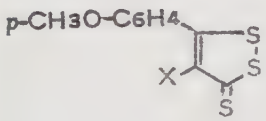
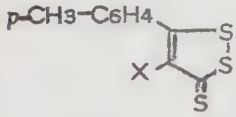
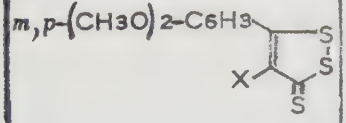
- Annexe -

Spectres d'absorption dans l'infra-rouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21, avec un prisme en chlorure de sodium. L'échantillon est dispersé dans du bromure de potassium et le mélange obtenu comprimé à la presse.

Nous avons étudié les acétates et benzoates des aryl-5 mercapto-4 et aryl-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thiones-3.

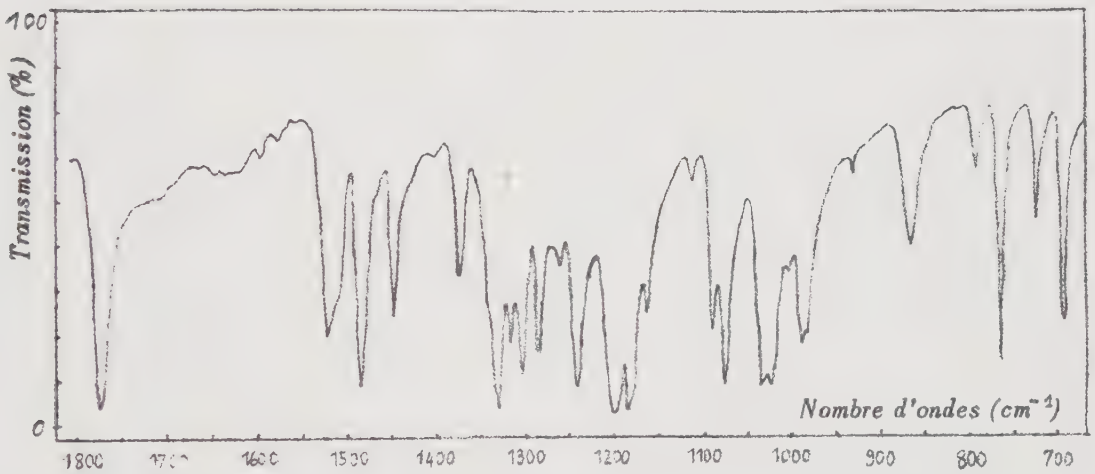
Les nombres d'onde, exprimés en cm^{-1}, correspondant aux vibrations de valence de la liaison C=O sont indiqués dans le tableau suivant :

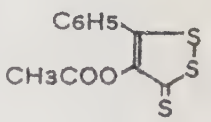
X	CH_3COO	CH_3COS	$\Delta\ \nu$	C_6H_5COO	C_6H_5COS	$\Delta\ \nu$
	1775	1705	70	1740	1680	60
	1765	1705	60	1750	1675	75
	1770	1705	65	1745	1680	65
	1765	1715	50	1750	1680	70

Le noyau dithiolique ayant un caractère aromatique, nous avons comparé les valeurs des nombres d'onde trouvées pour les groupements C=O des acétoxy-4 aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 avec celle qui est indiquée par E.J. HARTWELL, R.E. RICHARDS et H.W. THOMPSON (J. chem. Soc. 1948, 1436) pour le groupe C=O de l'acétate de phényle ($\nu_{CO} = 1766$ cm^{-1}). Nous constatons qu'elles sont du même ordre, ce qui permet de penser que les dérivés acétylés des aryl-5 hydroxy-4 dithiolethiones sont des acétates normaux.

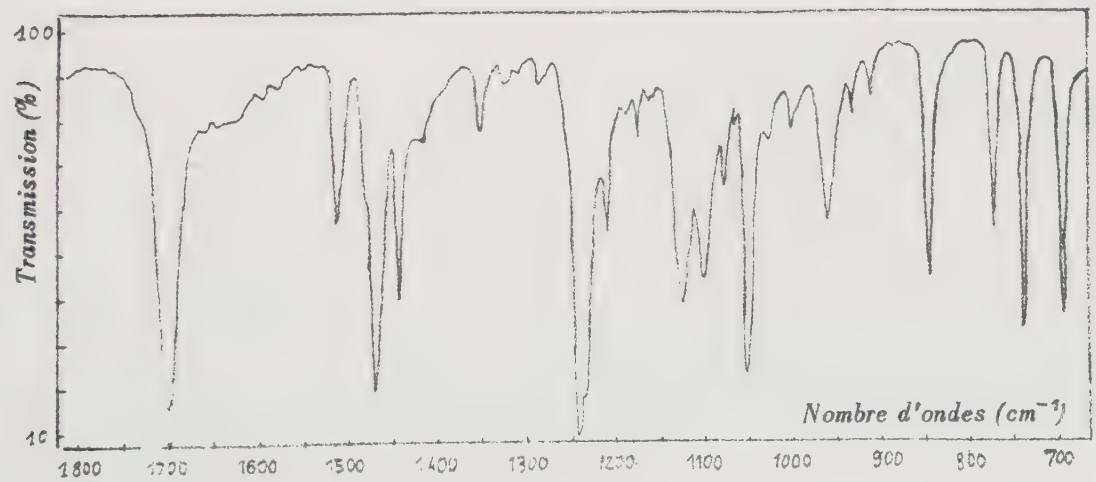
Nous notons, pour les composés d'une même famille, des $\Delta\nu$ du même ordre entre un dérivé acétoxylé et un dérivé benzoyloxylé qu'entre un acétate et un benzoate ordinaire, ce qui laisse supposer que les dérivés benzoylés étudiés sont aussi des composés normaux.

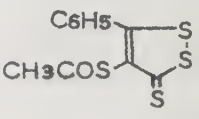
De plus, nous constatons qu'il existe approximativement le même écart $\Delta\nu$ entre les nombres d'onde correspondant aux fonctions C=O des groupements CH_3COO et CH_3COS, qu'entre les nombres d'onde relatifs aux fonctions C=O des groupes C_6H_5COO et C_6H_5COS.



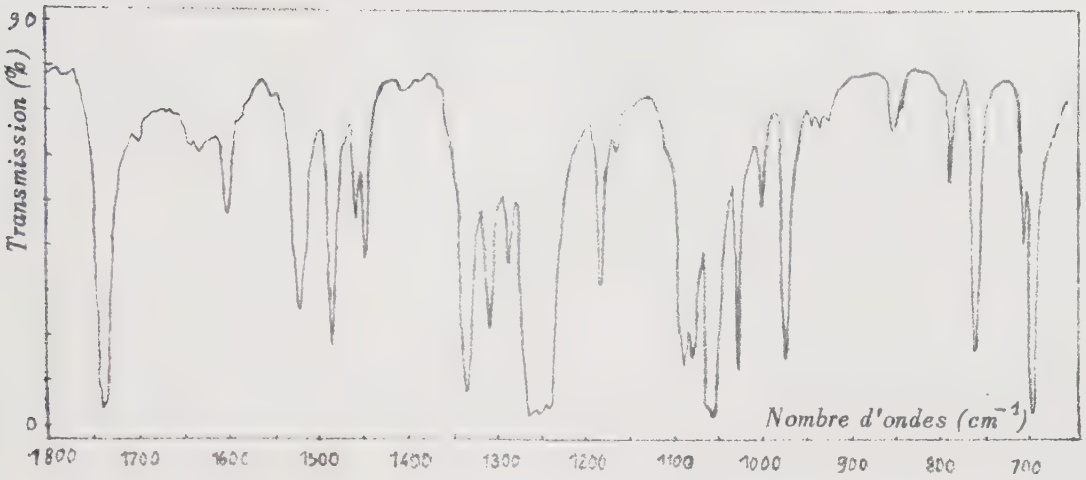


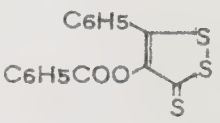
XVII A



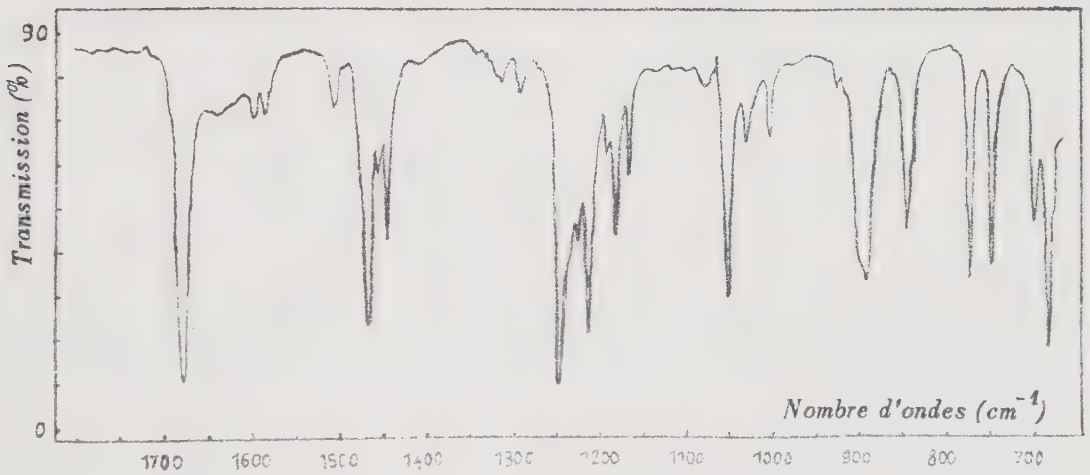


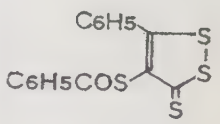
X A





XVIII A



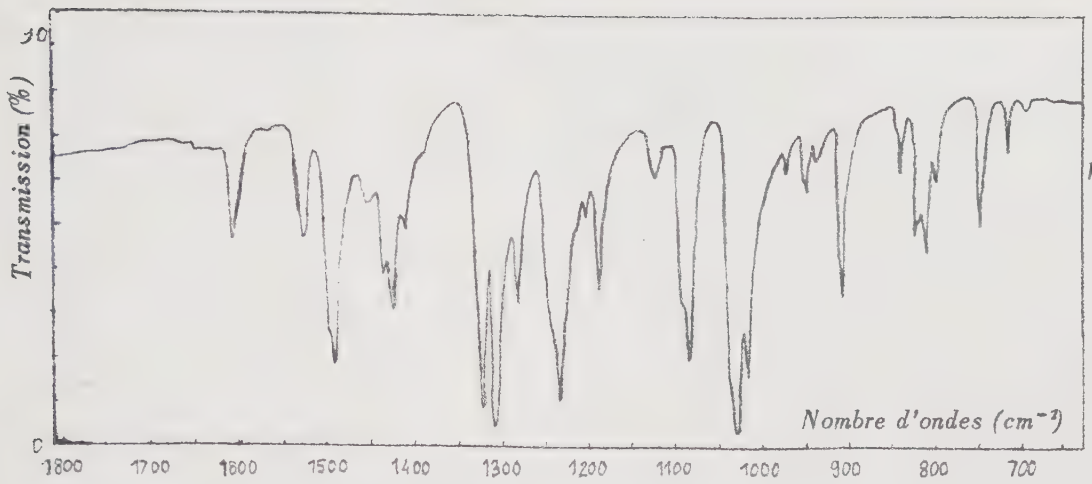


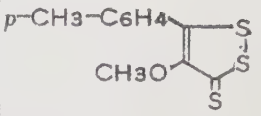
XI A

Nous avons reproduit ci-dessus les spectres des composés suivants :

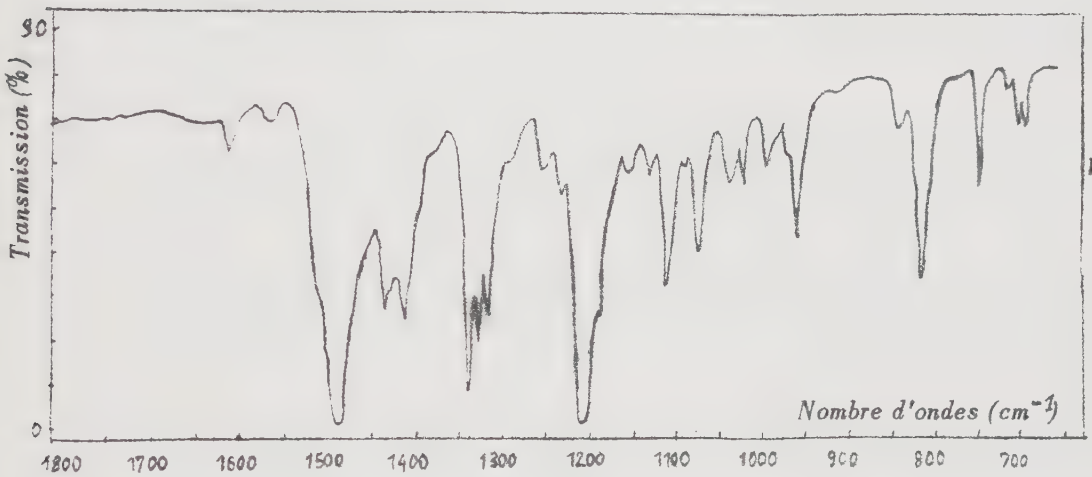
- acétoxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVII, A)
- acétylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (X,A)
- benzoyloxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XVIII, A)
- benzoylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XI, A)

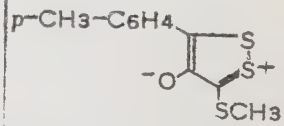
Nous reproduisons également les spectres des composés VII C et XV C ainsi que deux spectres de l'iodure de dithiolylium XVI C, obtenu à partir de VII C et de XV C:



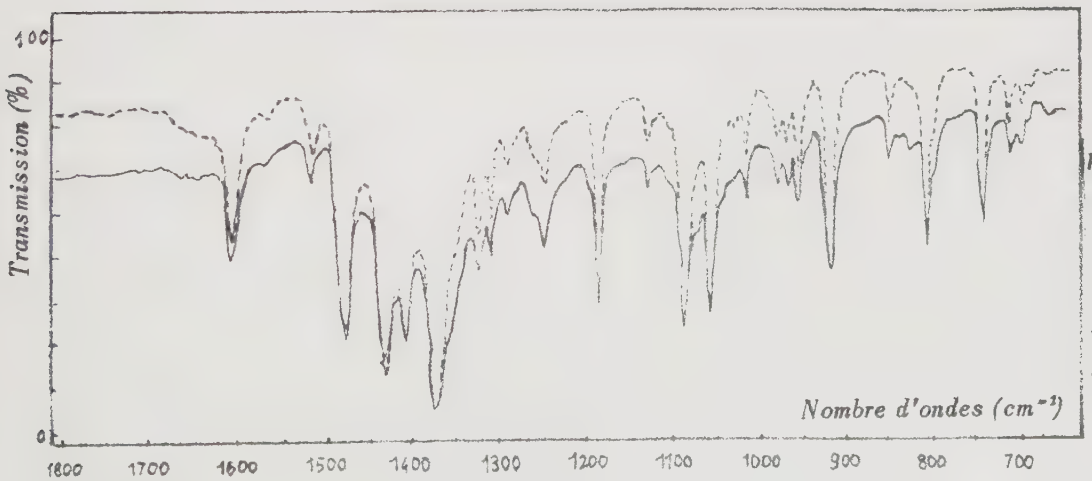


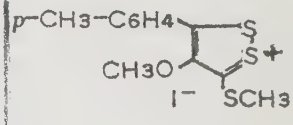
VIIC





XV C





XVI C

----- *à partir de* VII C

—— *à partir de* XV C

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons montré que l'action des polysulfures d'hydrogène sur les aldéhydes aromatiques non saturés du type Ar-CH=CH-CHO conduit, après méthylation aux aryl-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thiones-3. Nous avons réalisé la synthèse de ces composés à partir des cétones $Ar-CO-CH_2-SCH_3$ et appliqué la même méthode aux cétones $Ar-CO-CH_2-OCH_3$ pour obtenir les aryl-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thiones-3.

Les aryl-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thiones-3 sont des sous-produits de la sulfuration par le soufre des aryl-1 propènes-1 : $Ar-CH=CH-CH_3$. Nous les avons isolées et caractérisées par quelques dérivés.

Les cétones du type $Ar-CH_2-CO-CH_3$ réagissent de même avec soufre à 220-230° pour conduire avec un rendement assez faible, aux hydroxy-4 dithiole-1,2 thiones-3. Nous avons pu les isoler et préparer quelques-uns de leurs dérivés.

Chacune des séries étudiées comporte quatre composés correspondant aux radicaux aromatiques suivants : Ar=phényle, méthoxy-4 phényle, méthyl-4 phényle, diméthoxy-3,4 phényle.

* *

*

BIBLIOGRAPHIE

1 - L.A. BIGELOW - Org.Synth., Coll. Vol. I, p. 136.

2 - I. BLOCH et F. HÖHN - Ber., 1908, 48, 1961.

3 - BÖHRINGER et SÖHNE - Brevet allemand 19.108.

4 - A. COLLET - Bull.Soc.chim., 3 , 17, 507.

5 - R.M. COWPER et L.H. DAVIDSON - Org.Synth., Coll. Vol. II, p. 480.

6 - G.A. EDWARDS, W.H. PERKIN Jun. et F.W. STOYLE - J.chem.Soc., 1925, 195.

7 - F. FEHER et M. BAUDLER - Z.anorg.allg.Chem., 1947, 253, 170.

8 - D. GAUTHIER et P. GAUTHIER - Bull.Soc.Chim., 1933, 323.

9 - V. GRIGNARD - C.R.Acad.Sci., 1934, 198, 625.

10 - V. GRIGNARD, E. BELLET et C. COURTOT - Ann.Chim., 9 , 4, 28.

11 - R.V. HEINZELMAN - Org.Synth., 35, p. 74.

12 - G.S. HIERS et F.D. HAGER - Org.Synth., Coll. Vol. I, p.58.

13 - F. HÖHN et I. BLOCH - Journ.Prakt.Chem., 1910, 2 , 82, 486.

14 - A. HOREAU - Bull.Soc.chim., 1948, 416.

15 - L. LEGRAND - Thèse Caen, 1957.

16 - R. Ya. LEVINA - J.gen.Chem. (U.R.S.S.), 1937, 7, 684,

17 - N. LOZAC'H - C.R. Acad.Sci., 1947, 225, 686.

18 - N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1949, 840.

19 - L.McMASTER et F.F. AHMANN - J.amer.chem.Soc., 1928, 50, 145.

20 - R.B. MOFFETT et R.L. SHRINER - Org.Synth., 21, 79.

21 - Y. MOLLIER et N. LOZAC'H - Bull.Soc.chim., 1961, 614.

22 - D.D. PRATT et R. ROBINSON - J.chem.Soc., 1923, 745.

23 - D.D. PRATT et R. ROBINSON - J.chem.Soc., 1925, 166.

24 - V. PRELOG, V. HAHN, H. BRAUCHLI et H.C. BEYERMAN - Helv.chim.Acta, 1944, 27, 1209.

25 - R. QUELET - Bull.Soc.chim., 1953 C, 46 C.

26 - J.A. SCARROW et C.F.H. ALLEN - Org.Synth., Coll. Vol. II, p. 387.

27 - M. SCHOLTZ et A. WIEDEMANN - Ber., 1903, 36, 845.

28 - P.R. SHILDNECK et W. WINDUS - Org.Synth., Coll. Vol. II, p. 411.

29 - R.L. SHRINER, R.C. FUSON et D.Y. CURTIN - The Systematic Identification of Organic Compounds, 4e édition, JOHN WILEY et SONS, New-York, 1956, p. 200.

30 - R.L. SHRINER, R.C. FUSON et D.Y. CURTIN, id., p. 219.

31 - R.L. SHRINER, R.C. FUSON et D.Y. CURTIN, id., p. 250.

32 - H. STEPHEN et C. WEIZMANN - J.chem.Soc., 1914, 1046.

33 - T.I. TEMNIKOVA et V.I. VEKSLER - J.gen.Chem. (U.R.S.S.), 1949, 19, 1318.

34 - A. THUILLIER et J. VIALLE - Bull.Soc.chim., 1959, 1398.

35 - A.I. VOGEL - A text.book of Practical Organic Chemistry, 3e édition, LONGMANS, London, 1956, p. 169.

36 - A.I. VOGEL - id., p. 669.

37 - A.I. VOGEL - id., p. 804.

38 - J.H. WALTON et L.B. PARSONS - J.amer.chem.Soc., 1921, 43, 2539.

39 - A.L. WILD et T.L. JOHNSON - J.amer.chem.Soc., 1945, 67, 286.

40 - W. WINDUS et P.R. SHILDNECK - Org.Synth., Coll. Vol. II, p. 345.

INDEX

		Numéro du composé	Page
$C_9H_8OS_3$	Hydroxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	XIV A	38
$C_9H_8S_4$	Mercapto-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	IX A	32
$C_9H_{10}OS$	Méthylthio-2 acétophénone	III A	17
$C_9H_{10}O_2$	Méthoxy-2 acétophénone	V A	23
$C_{10}H_8OS_3$	Composé mésoionique	XV A	38
	Hydroxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	XIV C	41
	Méthoxy-4 phényl -5 dithiole-1,2 thione-3	VII A	24
$C_{10}H_8OS_4$	Mercapto-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	IX B	33
$C_{10}H_8O_2S_3$	(Hydroxy-4 méthoxy-3 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3		36
	Hydroxy-4(méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XIV B	39
$C_{10}H_8S_4$	Méthylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	II A	10
			18
			32
	Mercapto-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	IX C	34
$C_{10}H_{12}OS$	Méthyl-4' méthylthio-2 acétophénone	III C	20
$C_{10}H_{12}O_2$	Méthoxy-2 méthyl-4' acétophénone	V C	25
$C_{10}H_{12}O_2S$	Méthoxy-4' méthylthio-2 acétophénone	III B	19
$C_{10}H_{12}O_3$	Diméthoxy-2,4' acétophénone	V B	24
$C_{11}H_8OS_4$	Acétylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	X A	33
$C_{11}H_8O_2S_3$	Acétoxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	XVII A	38

$C_{11}H_{10}OS_3$	Méthoxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	VII C	26
	Composé mésoionique	XV C	41
$C_{11}H_{10}OS_4$	(Méthoxy-4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3	II B	11
			19
			33
$C_{11}H_{10}O_2S_3$	Composé mésoionique	XV B	40
	(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3		22
			23
	Méthoxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	VII B	25
$C_{11}H_{10}O_2S_4$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 mercapto-4 dithiole-1,2 thione-3	IX D	36
$C_{11}H_{10}O_3S_3$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 hydroxy-4 dithiole-1,2 thione-3	XIV D	43
$C_{11}H_{10}S_4$	Méthylthio-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	II C	12
			21
			35
$C_{11}H_{14}O_3S$	Diméthoxy-3',4' méthylthio-2 acétophénone	III D	22
$C_{11}H_{14}O_4$	Triméthoxy-2,3',4' acétophénone	V D	26
$C_{12}H_{10}OS_4$	Acétylthio-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	X C	35
$C_{12}H_{10}O_2S_3$	Acétoxy-4 *p* -tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	XVII C	42
$C_{12}H_{10}O_2S_4$	Acétylthio-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	X B	34
$C_{12}H_{10}O_3S_3$	Acétoxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XVII B	40
$C_{12}H_{12}O_2S_4$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthylthio-4 dithiole-1,2 thione-3	II D	13
			23
			37
$C_{12}H_{12}O_3S_3$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 méthoxy-4 dithiole-1,2 thione-3	VII D	29
	Composé mésoionique	XV D	44

$C_{12}H_{13}IOS_3$	Iodure de méthoxy-4 méthylthio-3 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 ylium	XVI C	42
$C_{12}H_{14}OS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 *p*-tolyl-1 propène-2 one-1		21
$C_{12}H_{14}OS_3$	Tris(méthylthio)-2,3,3 phényl-1 propène-2 one-1	IV A	17
$C_{12}H_{14}O_2S_2$	Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	VI A	24
$C_{13}H_{12}O_3S_4$	Acétylthio-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	X D	37
$C_{13}H_{12}O_4S_3$	Acétoxy-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XVII D	44
$C_{13}H_{16}OS_3$	Tris(méthylthio)-2,3,3 *p*-tolyl-1 propène-2 one-1	IV C	20
	Produit de structure inconnue		21
$C_{13}H_{16}O_2S_2$	Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 (*p*-tolyl)-1 propène-2 one-1	VI C	26
$C_{13}H_{16}O_2S_3$	(Méthoxy-4 phényl)-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propène-2 one-1	IV B	39
$C_{13}H_{16}O_3S_2$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1		22
	Méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propène-2 one-1	VI B	25
$C_{14}H_{18}O_3S_3$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-1 tris(méthylthio)-2,3,3 propère-2 one-1	IV D	22
$C_{14}H_{18}O_4S_2$	(Diméthoxy-3,4 phényl)-1 méthoxy-2 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	VI D	28
$C_{16}H_{10}OS_4$	Benzoylthio-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	XI A	33
$C_{16}H_{10}O_2S_3$	Benzoyloxy-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	XVIII A	39
$C_{17}H_{12}OS_4$	Benzoylthio-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	XI C	36
$C_{17}H_{12}O_2S_3$	Benzoyloxy-4 *p*-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3	XVIII C	43
$C_{17}H_{12}O_2S_4$	Benzoylthio-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XI B	34
$C_{17}H_{12}O_3S_3$	Benzoyloxy-4 (méthoxy-4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XVIII D	40
$C_{18}H_{10}S_8$	Disulfure de (di) phényl-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4	XII A	33
$C_{18}H_{14}O_3S_4$	Benzoylthio-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XI D	37
$C_{18}H_{14}O_4S_3$	Benzoyloxy-4 (diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 thione-3	XVIII D	44
$C_{20}H_{14}O_2S_8$	Disulfure de (di)(méthoxy-4 phényl)-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4	XII B	34
$C_{20}H_{14}S_8$	Disulfure de (di) thiocéto-3 tolyl-5 dithiole-1,2 yle-4	XII C	36
$C_{22}H_{18}O_4S_8$	Disulfure de (di)(diméthoxy-3,4 phényl)-5 thiocéto-3 dithiole-1,2 yle-4	XII D	38

VU

Le Président du Jury,

N. LOZAC'H

VU

Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER

Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE